

Sub-produtos de desinfecção de águas potáveis: antigos e novos desafios

Fabio Augusto

*Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química
13084-971 Campinas (SP)*

Resumo

A desinfecção de águas naturais por cloração é um processo que é conhecido há exatamente um século, sendo extensivamente usada na produção de água potável e um dos grandes responsáveis pela melhoria nas condições de vida experimentada pelas populações urbanas desde sua disseminação. Entretanto, em 1974 descobriu-se que a ação do cloro e outros oxidantes adicionados à água sobre matéria orgânica dissolvida ou em suspensão podia gerar traços de compostos organoclorados, como os trihalometanos, potencialmente perigosos à saúde. Atualmente são conhecidos cerca de 600 subprodutos de desinfecção, sendo que alguns deles são sistematicamente monitorados para a aferição da potabilidade de água potável. Discutimos aqui a Química Analítica desses subprodutos de desinfecção de águas, com ênfase ao papel da Cromatografia Gasosa e das demais técnicas de separação analítica em sua descoberta, determinação e identificação.

Palavras-chave

Água potável, cloração, subprodutos de desinfecção, trihalometanos

Abstract

The disinfection of surface water by chlorination has been known for exactly one century, being extensively employed on the production of drinking water and one of the principal causes of the improvement on living conditions experienced by urban population since its popularization. However, in 1974 it was found that the action of chlorine and other oxidants added to water over dissolved or suspended organic matter could result on trace amounts of potentially harmful organochlorine products, such as trihalomethanes. Presently some 600 disinfection by-products are known, and some of them are systematically monitored to check the potability of drinking water. We will discuss here the Analytical Chemistry associated to these disinfection by-products, with focus on the paper of Gas Chromatography and other analytical separation techniques on their discovery, determination and identification.

Keywords

Drinking water, chlorination, disinfection by-products, trihalomethanes

1 Introdução

A expressão “a água é a fonte da vida” é dos chavões característicos da literatura popular e dos anúncios publicitários das manhãs de sábado. A despeito da aparente obviedade desse conceito, ele nem sempre foi verdadeiro; pelo contrário, a água pode ser um dos principais vetores das doenças infectocontagiosas que afligem a humanidade. Mesmo quando aparentemente consumível – isenta de cor e materiais suspensos a olho nu e inodora – ela pode conter quantidades apreciáveis de bactérias, vírus e protozoários patogênicos. Alguns desses micro-organismos são especialmente perigosos e potencialmente letais, como as bactérias *Salmonella typhi* (agente da febre tifóide), *Vibrio cholerae* (cólera) e os vírus causadores das hepatites A e C, e podem ser transmitidos a seres humanos tanto por ingestão de água contaminada quanto pelo seu simples uso para higiene pessoal. Micro-organismos menos ameaçadores, que em indivíduos saudáveis causam não mais que uma indisposição digestiva, podem ser fatais para pessoas debilitadas, idosos e recém-nascidos. Ainda que a combinação água contaminada + doenças infecciosas seja normalmente associada à pobreza e ao subdesenvolvimento, isso não é necessariamente verdade. Um surto de gastroenterocolite aguda afetou mais de 400.000 pessoas na região metropolitana de Milwaukee, Wisconsin (EUA) em 1993, tendo sido registrados 69 óbitos. A causa foi determinada como sendo a contaminação do suprimento municipal de água potável por oocistos do protozoário *Cryptosporidium parvum* (1), resultante de problemas em um filtro na estação de tratamento. Em maio de 2000, uma contaminação da água distribuída da pequena cidade de Walkerton, Ontário (Canadá), por uma cepa especialmente virulenta da bactéria *Escherichia coli* afetou cerca de 2300 dos seus 5000 habitantes, resultando em sete óbitos, um número não determinado de vítimas com sequelas incuráveis e uma crise política de âmbito nacional (2).

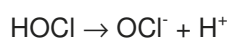
Até meados do século XIX, o contágio por doenças como peste e lepra era associado aos chamados “miasmas” – vapores venenosos oriundos de matéria em decomposição e de indivíduos adoecidos. Foi em 1854 que o médico inglês John Snow (em colaboração com o Reverendo Henry Whitehead) determinou que a contaminação por vibriões de uma bomba que fornecia água potável foi a causadora da epidemia de cólera que assolou o distrito londrino do Soho, causando 616 vítimas

fatais. A origem dessa contaminação foi determinada como uma fossa séptica de uma residência próxima à bomba, onde um recém-nascido havia contraído cólera de outra fonte (3). O trabalho pioneiro de Snow e Whitehead sugeriu que a desinfecção dos suprimentos de água potável podia ser um fator-chave na erradicação dessas patologias, até então endêmicas nas grandes cidades. Entretanto, apenas em 1902, um procedimento de desinfecção de água potável, ao mesmo tempo eficiente e praticável em larga escala, foi descrito. O então Major (futuramente Brigadeiro-General) Carl Rogers Darnall, cirurgião e professor de Química da Escola de Medicina do Exército dos EUA, descobriu que cloro anidro liquefeito podia ser efetivo para a eliminação de micro-organismos patogênicos – a princípio, para aplicação no suprimento de água para tropas em combate (4). Ele patenteou em 1910 um dispositivo para cloração de águas que é base de equipamentos similares ainda usados. Em 1915, outro oficial da mesma Escola, Major William Lyster, mostrou que hipocloritos de cálcio ou de sódio (que em solução aquosa gera cloro elementar) também são efetivos como desinfetante de água potável, e também são exaustivamente aplicado para essa finalidade nos dias atuais. A prática de desinfecção de água potável, por cloração ou por outros agentes, pode ser considerada como um dos grandes avanços em saúde pública do século XX: por exemplo, nos EUA, ela contribuiu para reduzir a incidência de cólera em 90 %, de tifo em 80 % e de disenterias de origem amebiana em 50 % (5). Ainda assim, estima-se que 1,1 bilhão de pessoas no mundo ainda não tenham acesso a fontes de água potável de qualidade (6). Ainda que outros agentes, como ozônio; outros compostos de cloro, cloraminas e dióxido de cloro; radiação UV e até mesmo campos eletromagnéticos sejam eventualmente usados na desinfecção de água para consumo humano, a cloração (tanto usando cloro líquido, mais empregado em grandes estações de tratamento, quanto hipocloritos de sódio ou de cálcio, que são mais convenientes em operações de menor escala) é o método mais disseminado.

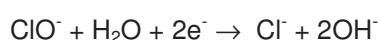
2 Química analítica e a cloração de águas

Em solução aquosa, o cloro elementar, o ânion hipoclorito e o ácido hipocloroso coexistem em equilíbrio, e as concentrações relativas depen-

dem do pH do meio:



Cloro elementar, ácido hipocloroso e hipoclorito são espécies oxidantes bastante fortes em meio aquoso:



A ação germicida dessas espécies decorre exatamente de sua capacidade de oxidar proteínas e outras biomoléculas constituintes de microorganismos patogênicos, causando sua morte. Entretanto, a ação do cloro não é específica, e qualquer espécie presente na água, tanto inorgânica quanto orgânica, também poderá ser oxidada, dependendo de seus potenciais-padrão de redução e de suas concentrações. Em alguns casos, esse efeito colateral pode ser benéfico: defensivos agrícolas, como aldicarb, podem ser total ou parcialmente destruído e inorgânicos, como manganês (II) e arsenito, serão convertidos a formas mais facilmente removíveis posteriormente. Entretanto, nem sempre isso é verdadeiro. Por exemplo, os potenciais-padrão dos ânions brometo e iodeto:



indicam que esses ânions são passíveis de oxidação pelo cloro, dependendo de suas concentrações relativas. Como a dosagem de cloro para ação desinfetante prolongada e eficiente (segundo recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS), suficiente para uma concentração residual de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (7) é muito maior que as concentrações típicas de brometo e de iodeto em águas superficiais (dezenas de mg L^{-1} de Br^- (8) e alguns ng L^{-1} (9) de I^-), esses ânions são

quantitativamente convertidos em suas formas elementares oxidadas. Em adição às espécies inorgânicas, concentrações apreciáveis de compostos orgânicos estão normalmente presentes em águas superficiais e, em especial, os chamados ácidos húmicos e fúlvicos (misturas complexas, não-definidas, de compostos orgânicos de alta massa molar provenientes da decomposição de matéria orgânica). Considerando a reatividade, o poder oxidante e a concentração de cloro livre na água tratada (e, em menor escala, do bromo e iodo formados secundariamente) em presença de compostos orgânicos facilmente oxidáveis, como os ácidos húmicos e fúlvicos, não seria surpresa a formação de compostos organoclorados na água potável tratada. Porém, a despeito dessa possibilidade, mais de 70 anos se passaram entre a adoção rotineira da cloração no tratamento de águas e a detecção de compostos organoclorados em águas potáveis formados como subprodutos desse processo. A descoberta desses subprodutos de desinfecção (DBP, do inglês *disinfection by-products*) somente aconteceu quando equipamentos de Cromatografia Gasosa confiáveis, com sensibilidade e poder de separação suficientemente elevados para identificação e quantificação dessas espécies se tornaram disponíveis.

Dentre os avanços em Cromatografia Gasosa que possibilitaram a descoberta dos DBP, o primeiro e mais importante foi a invenção do Detector por Captura de Eletrons (ECD, *Electron Capture Detector*) por James E. Lovelock (10) em 1957. Esse dispositivo possibilitava a detecção de quantidades extremamente baixas de compostos organoalogenados e outros analitos eletrofílicos, com sensibilidades várias ordens de grandeza maior que aquela de equipamentos contemporâneos. O impacto da aplicação sistemática de GC-ECD, especialmente em amostras de origem ambiental, foi enorme e transcendeu os limites da Química Analítica. Em 1962, a bióloga Rachel Carson publicou o livro *Silent Spring* (11), em que acusava o uso indiscriminado de defensivos agrícolas persistentes (notadamente organoclorados como DDT, 1,1,1-tricloro-2,2-di(4-clorofenil)etano) como a principal causa da mortalidade de aves e outros animais selvagens (o que, segundo o livro, resultaria na extinção dessas espécies e na “primavera silenciosa” do título). Além disso, e talvez mais sombriamente, ela chamava a atenção para os riscos aos quais seres humanos que consumissem água e alimentos contaminados com essas espécies estavam expostos. Essa obra foi republicada em partes no popular magazine *The New*

Yorker e teve grande repercussão na opinião pública norte-americana. Tanto o livro quanto sua autora foram violentamente atacados pelo *lobby* da indústria química dos EUA. O principal motivo que impediu o descrédito de Carson foram os resultados obtidos por cientistas e pesquisadores que já estavam usando os GC-ECD, detectando, de forma inequívoca, traços de DDT e outros organoclorados em amostras tão diversas quanto leite humano e gelo ártico (12). Esses trabalhos confirmaram as premissas de *Silent Spring* e forneceram subsídios para legisladores banirem o uso de DDT e outros defensivos persistentes nos EUA e em outros países, assim como para a regulamentação sistemática da produção e uso de organoalogenados. Paralelamente à popularização de ECD, o emprego de sistemas de Cromatografia Gasosa com Detecção Espectrométrica de Massas (GC-MS) em análises ambientais começou a se tornar comum, ao menos em laboratórios de pesquisa acadêmica.

Além do uso de um detector seletivo para organoalogenados altamente sensível como o ECD, a detecção dos DBP em águas dependeu de avanços nas técnicas de amostragem, extração e pré-concentração aplicadas a análises cromatográficas, que até então eram extremamente rudimentares, trabalhosas, pouco confiáveis e absolutamente inadequadas à monitoração de rotina (especialmente de contaminantes voláteis). Um exemplo característico de abordagem usada na época era o método de extração em carvão ativo / clorofórmio (CCE, *carbon chloroform extract*), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* da Associação Americana de Saúde Pública (APHA, *American Public Health Association*) e exemplificado na sua aplicação por Kleopfer e Fairless (13) em análises de água potável de Evansville (Indiana, EUA). Por três dias, 2320 L de água do suprimento público foram percolados por uma coluna de 23 mm x 7 mm recheada com carvão ativo 20 – 40 mesh. Em seguida, o recheio da coluna foi transferido para um aparelho de Soxhlet e extraído com clorofórmio por 17 h sob refluxo. O extrato em clorofórmio foi seco sobre o sulfato de sódio anidro, concentrado por evaporação em um concentrador de Kuderna-Danish, separado em frações ácidas, neutras e básicas e cromatografado em sistemas GC-MS, -FID e -ECD. Foram detectados diversos hidrocarbonetos aromáticos, cloroalcanos e éteres clorados. Ainda que duas espécies, hoje reconhecidas como DBP típicos, também fossem encontradas – bromodichlorometano e dibromodichloro-

metano – elas não chamaram a atenção dos autores, e todos os contaminantes detectados foram atribuídos como sendo originados de descargas de poluentes no Rio Ohio, de onde a água era coletada para tratamento.

Em 1971, Johannes J. Rook, químico-chefe do serviço de abastecimento de água de Rotterdam (Holanda) estudou a contaminação por compostos orgânicos voláteis de água potável, por meio da análise cromatográfica do seu *headspace*. Seu objetivo inicial era identificar contaminantes responsáveis por odores e gosto desagradável na água potável distribuída na cidade, um problema sério, considerando que a coleta para abastecimento era feita no poluído Rio Reno. Porém, ele detectou sistematicamente clorofórmio na água potável em concentrações maiores que aquelas presentes na água não-tratada. Ele atribuiu a presença desse composto à reação entre o cloro usado na desinfecção e os ácidos húmicos na água do rio (14), sendo essa a primeira vez em que um contaminante em água foi inequivocamente determinado como sendo um DPB oriundo da cloração. Além de clorofórmio, outros trihalometanos (THM, *trihalomethanes*), como CHCl_2Br e CHClBr_2 , também foram detectados e sua presença atribuída à formação de Br_2 causada pela oxidação de traços de Br^- presentes na água não tratada, acima descrita.

Em um primeiro momento, o fato não causou maior alarme, já que as concentrações eram significativamente menores que as associadas à intoxicação aguda por clorofórmio (LD_{50} de 120 mg L^{-1}); além disso, CHCl_3 vinha sendo empregado há décadas como constituinte de xaropes para tosse sem maiores problemas. O uso de análise de *headspace* estático empregada por Rook (em que a fase vapor em equilíbrio com a amostra é diretamente injetada) já era prática corrente desde o início dos anos 60 (15), especialmente para amostras forenses, de alimentos e de bebidas. Ela é uma técnica bastante efetiva para isolar constituintes voláteis de matrizes incompatíveis com introdução direta em GC (como é o caso de amostras de água e esgotos, que podem danificar colunas e são incompatíveis com o funcionamento de ECD), mas não existe efeito de pré-concentração, e a sensibilidade e detectabilidade obtidas podem ser insuficientes para detecção de muitos contaminantes. Assim, além dos THM, poucos outros halogenados foram inicialmente identificados como DBP, o que, em adição à percepção limitada de risco associado à sua presença em água potável, fez com que o impacto inicial dessa desco-

junto à comunidade científica fosse pequeno.

Ao mesmo tempo, Thomas Bellar (especialista em poluição atmosférica da EPA) desenvolveu a chamada análise dinâmica de *headspace* (ou *purge & trapping*, P&T): analitos voláteis de amostras aquosas e sólidas são continuamente arrastados por uma corrente de gás inerte percolando essas amostras, coletados em tubos recheados por adsorventes e posteriormente desorvidos diretamente na ponta da coluna cromatográfica (16). Sendo uma técnica de extração e pré-concentração exaustiva, em que ocorre a transferência para o sistema cromatográfico da massa total das espécies contidas na alíquota de amostra processada, a sensibilidade e detectabilidade obtidas são usualmente diversas ordens de grandeza superiores àquelas proporcionadas pela manipulação estática de *headspace* (em que as massas de analito efetivamente cromatografadas são limitadas pelas suas concentrações em equilíbrio com a fase vapor da amostra). Bellar detectou concentrações de até $127 \mu\text{g L}^{-1}$ de clorofórmio e outros THM em águas potáveis servidas em Cincinnati, Ohio. A aplicação sistemática dessa nova técnica a amostras coletadas em todo o território americano indicou a presença sistemática de THM em águas cloradas. Em paralelo à descoberta da ubiquidade dos DBP, o Instituto Nacional do Câncer dos EUA publicou estudo que apontava a carcinogenicidade do clorofórmio em cobaias (17); além disso, estudos independentes demonstraram que resíduos orgânicos presentes em água potável eram potencialmente mutagênicos para bactérias e vertebrados (18).

As evidências da produção de DBP no processo de cloração de águas e do potencial risco, a longo prazo, no consumo de água potável contaminada por essas espécies chegaram ao conhecimento público por meio de matérias como a série intitulada “*Is the Water Safe to Drink?*”, publicada pela revista *Consumer Reports* entre junho e agosto de 1974 (19). Essas e outras reportagens levaram o problema ao conhecimento do público norte-americano, que pressionou o governo dos EUA a acelerar as providências já tomadas com relação ao assunto e, em dezembro de 1974, foi promulgado o chamado *Safe Drinking Water Act* (SDWA) (20). Essa lei determinou que a EPA estabelecesse padrões para a qualidade da água potável distribuída por todos os sistemas públicos de abastecimento dos EUA, incluindo os limites para concentrações de contaminantes orgânicos (DBP e outros) e as metodologias analíticas para

as suas determinações. Paralelamente e de forma independente, ou inspirada pela iniciativa norte-americana, muitos outros países iniciaram programas de qualidade de água potável, incluindo a monitoração de DBP. No Brasil, ainda que o padrão nacional de potabilidade tenha sido definido inicialmente pela Portaria 56/1977 do Ministério da Saúde, apenas em 1986 foi criado um Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano, com as finalidades de “efetuar a revisão da legislação federal afeta ao tema; capacitar tecnicamente os profissionais das SES e definir estratégias para garantir o apoio laboratorial necessário ao cumprimento da legislação quanto ao padrão físicoquímico e bacteriológico da água” (21). O padrão nacional de potabilidade foi revisto em 1990 (Portaria MS 36/1990) e em 2004, originando a Portaria 518/2004 (22), ora vigente. A regulamentação norte-americana atual estabelece limites para duas classes de DBP: além do total em trihalometanos (máximo de $80 \mu\text{g L}^{-1}$), é prescrito o máximo de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ para os ácidos haloacéticos totais (HAA, *haloacetic acids* = ácidos monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético). A norma brasileira apenas se refere aos THM totais ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), não mencionando HAA, ainda que no balanço de massas típico dos organoalogenados produzidos na cloração de águas naturais a sua contribuição seja de aproximadamente 13% do total (23); o mesmo acontece no padrão prescrito pela União Européia (24). No âmbito supranacional, a OMS (WHO, *World Health Organization*) sugere limites máximos individuais – e não por classes – para diversos DBP em água potável: clorofórmio ($300 \mu\text{g L}^{-1}$), ácido tricloroacético ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4,6-triclorofenol ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros (7).

As normas acima também definem as rotinas analíticas para a detecção e quantificação dos contaminantes: no caso brasileiro, métodos constantes no manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), publicado pela Associação Americana de Saúde Pública (*American Public Health Association*, APHA) e, nos EUA, métodos desenvolvidos pela própria EPA, além de métodos APHA (em muitos casos, os métodos EPA e APHA são equivalentes ou até mesmo idênticos). Todos esses métodos envolvem uma etapa preliminar para extração e pré-concentração dos analíticos, seguida de sua determinação por Cromatografia Gasosa. Para os THM, os métodos mais antigos adotam para essa

EPA 502.2 e 524.2, que são aproximadamente equivalentes aos métodos 6200C e 6200B do SMEWW): alíquotas de 5,0 mL de amostra aquosa são purgadas com gás inerte e os contaminantes volatilizados coletados em tubos contendo adsorventes (Tenax, carvão ativo e sílica-gel). Os analíticos coletados são dessorvidos termicamente diretamente na ponta da coluna cromatográfica; qualquer coluna capilar com dimensões e fase estacionária que tenha seletividade e eficiência adequadas para a separação dessas espécies pode ser usada. No método 502.2, que é genérico para contaminantes orgânicos purgáveis, é prescrito o uso de cromatógrafos equipados com dois detectores conectados sequencialmente: um detector por fotoionização (PID, *photo ionization detector*, adequado para compostos aromáticos e não destrutivo) e um detector por eletrocondutividade (ELCD, *electroconductivity detector*). Este último detector é altamente sensível e seletivo para organoalogenados como os THM. No método 524.2, adota-se a detecção espectrométrica de massas tanto para a identificação dos analitos (no método anterior, feita por simples comparação de tempos de retenção) quanto para sua quantificação. Além desses, também é listado como método oficial pela EPA um procedimento genérico para contaminantes halogenados (método 551.1, similar ao 6232B do SMEWW), incluindo os THM, outros DBP não-regulamentados, mas regularmente monitorados em água potável (haloacetoneitrilas, hidrato de cloral, cloropicrinas e cloroacetonas), solventes e pesticidas clorados. Nesse método, é empregada extração líquido-líquido convencional (LLE, *liquid-liquid extraction*), usando metil-*tert*-butileter (MTBE) ou *n*-pentano como solventes extratores e Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons (GC-ECD) para a separação e detecção dos analitos. Ainda que relativamente simples, essa metodologia está sujeita às limitações características associadas a procedimentos que usam extração líquido-líquido, como aqueles decorrentes dos riscos ocupacionais associados à manipulação de solventes e da geração de grandes volumes de solventes para descarte.

A determinação dos HAA é mais complicada: sendo espécies ionizáveis em solução aquosa, sua determinação direta por GC é difícil. Os métodos oficiais para sua determinação em águas – referências EPA 552.0 a 552.3 – incorporam uma etapa de derivatização dessas espécies, convertendo-as em seus ésteres metílicos (que são mais facilmente cromatografáveis em virtude de sua volatilidade e da menor tendência à adsorção

sobre superfícies ativas do cromatógrafo em comparação com os HAA livres). No método 552.0, os HAA são isolados por LLE, usando MTBE como solvente, metilados com diazometano e separados e detectados por GC-ECD. Porém, além dos inconvenientes já citados associados ao uso de LLE, existem problemas sérios associados à manipulação de diazometano (elevada toxicidade e risco de explosão). Para contornar esses problemas, no método 552.2, a esterificação dos HAA é feita com metanol em meio ácido e, no método 552.1, além da derivatização com metanol na pré-concentração, a LLE é substituída por extração em fase sólida (SPE, *solid phase extraction*), usando resina de troca aniônica como fase extratora. A última das metodologias recomendadas pela EPA para esses analitos (522.3) é mais recente que as demais, tendo sido revisada em 2003, e a etapa de isolamento adota um procedimento baseado em Microextração Líquido-Líquido (LLME, *liquid-liquid microextraction*) – técnica mais amigável sob o aspecto ambiental (por usar volumes reduzidos de solvente extrator). Porém, ainda que, quando comparada aos métodos anteriores, seja empregado um volume reduzido de solvente extrator (MTBE ou *tert*-amileter, TAME: 4 mL para uma amostra de 40 mL de água potável acidificada até pH = 0,5) não se trata exatamente de um procedimento de “microextração” como habitualmente referido, o qual, via de regra, emprega volumes de solvente extrator muito mais reduzidos (muitas vezes, da ordem de microlitros (25)).

3 Poluentes emergentes e os “novos” DBP.

Desde os trabalhos iniciais de Rook e Belar, a formação, distribuição e efeitos biológicos dos DBP têm sido exaustivamente estudados tanto por órgãos oficiais como no meio acadêmico: em 2007, cerca de 600 espécies químicas já haviam sido reportadas na literatura como DBP, muitas delas presentes tipicamente em concentrações da ordem de ng L⁻¹ (26). Ainda assim, o somatório das concentrações dos DBP identificados normalmente representa menos que a metade da concentração total de organoclorados formados em processos de cloração de águas, o que indica que ainda resta um número muito grande de DBP halogenados a detectar e identificar.

Em virtude de sua concentração reduzida,

em comparação com os THM e HAA, muitos dos demais DBP detectados não foram considerados relevantes para serem monitorados em análises de rotina de águas de abastecimento e, muito menos, para serem considerados no estabelecimento de padrões legais de potabilidade. Entretanto, o avanço considerável tanto nas ferramentas analíticas disponíveis (especialmente nas técnicas cromatográficas e de espectrometria de massas) como nas metodologias para avaliação de toxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade dessas espécies têm paulatinamente atraído a atenção para esses contaminantes, antes ignorados. Ainda que a presença de muitos deles no conjunto de organoalogenados formados na cloração de águas já seja conhecida há muito tempo, eles têm sido referidos na literatura como “novos” DBP e são uma das muitas classes dos chamados “poluentes emergentes”. Dentre os chamados poluentes emergentes, são incluídas categorias tão amplas – e muitas vezes mal definidas – como fármacos (antibióticos, betabloqueadores, psicotrópicos), disruptores endócrinos (ftalatos orgânicos, bisfenol), compostos usados em formulações cosméticas e outras. Todas elas são espécies químicas ou grupos de espécies químicas que foram apenas recentemente detectadas em águas e outras matrizes ambientais, ou então analitos já conhecidos, mas cuja toxicidade humana ou à flora e fauna tenha sido reavaliada (27).

Alguns dos “novos” DBP mais importantes serão apresentados e discutidos a seguir. Essa listagem não é exaustiva, e os exemplos foram selecionados para ilustrar a gama de funcionalidades químicas possíveis, além dos aspectos relacionados às suas toxicidades, suas detecções e determinações cromatográficas.

3.1. Halonitrometanos (HNM) Formalmente, os halonitrometanos $\text{CCl}_x\text{Br}_y\text{H}_z(\text{NO}_2)$ (em que x, y e $z = 0$ a 3 e $x+y+z = 3$) podem ser considerados análogos aos THM, com substituição de $-\text{H}$ ou halogênio por $-\text{NO}_2$. O primeiro deles a ser detectado como resultado de sua cloração foi a cloropicrina $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ (28); a bromopicrina $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$ foi posteriormente detectada em água potável com altos teores de brometo (29). Os demais compostos da família apenas foram encontrados em água tratada em ensaios simulados de cloração e ozonização em laboratório. Um estudo extensivo e de âmbito nacional feito pela EPA, amostrando água de doze estações de tratamento distribuídas nos EUA, encontrou concentrações de HNM em água potável variando de $0,1$ a $5 \mu\text{g L}^{-1}$, com mai-

ores níveis de bromopicrina (30). Ensaios *in vitro* mostraram que todos os HNM apresentam elevada citotoxicidade aguda e crônica e genotoxicidade para mamíferos, sendo os derivados bromados e os trihalogenados os mais tóxicos (29); já os estudos de carcinogenicidade foram inconclusivos.

Dependendo das concentrações presentes, a determinação analítica dos HNM em águas pode não ser trivial. Nas etapas de extração e pré-concentração, diversas técnicas tem sido empregadas: LLE, *purge & trapping* (31), análise de *headspace* estático (32) e microextração em fase sólida (SPME, *solid phase microextraction*) (33), com posterior detecção e separação por GC-MS, GC-ECD ou GC-NPD (*nitrogen phosphorus detector*, detector de nitrogênio e fósforo). Porém, os HNM – e especialmente os bromados – podem sofrer decomposição térmica antes e durante a separação cromatográfica (34), formando bromofórmio e outros THM a partir da abstração de prótons de solventes como acetato de etila ou acetona. A geração de THM como artefatos pode ser um inconveniente adicional em análises para monitoração de potabilidade. Além disso, também é reportada a decomposição pós-coluna nas linhas de transferência aquecida de sistemas GC-MS, e os espectros obtidos são misturas daqueles dos HNM e seus produtos de decomposição. Mesmo na ausência de degradação, os espectros de massas dos HNM são incomuns pela possibilidade de reações de transferência de prótons em fase gasosa entre os fragmentos iônicos, resultando em espectros contaminados por íons com razões massa/carga aumentadas de uma unidade. Recomenda-se limitar a temperatura do injetor a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ e das linhas de transferência a $225 \text{ }^\circ\text{C}$ para minimizar esses problemas (29).

3.2. Iodotrihalometanos e outros compostos organoiodados. Como discutido anteriormente, em águas que contêm iodeto, a cloração gera iodo elementar, o qual por sua vez pode oxidar e ser incorporado ao material orgânico em suspensão, da mesma forma que o bromo e o cloro, formando compostos organoiodados. Os DBP iodados mais estudados são os iodotrihalometanos, ITHM: dicloriodometano, bromocloriodometano, dibromiodometano, clordiidometano, bromodiidometano e iodofórmio têm sido detectados em água potável como resultado de cloração ou outros processos de desinfecção química desde 1975 (35). Ainda que nas concentrações totais de até $15 \mu\text{g L}^{-1}$ tenham sido encontradas em um caso, o levantamento extensivo da EPA acima citado

(30) mostrou que os níveis típicos dos ITHM em águas são, como esperado, muito menores que os dos THM clorados ou bromados. Quando presentes, as concentrações são da ordem de ng L^{-1} , sendo o dicloriodometano o congêneres mais comum e usualmente em maior concentração.

Ainda que a presença dos ITHM em água potável seja conhecida há quase tanto tempo quanto a dos demais THM devido à sua baixa concentração, eles nunca foram considerados como relevantes sob o aspecto toxicológico. O único problema relacionado à sua presença em água potável era associado às propriedades sensoriais: o odor de iodofórmio, descrito como medicinal, já pode ser percebido em concentrações a partir de 20 ng L^{-1} e pode provocar rejeição da água por parte dos consumidores (36). Porém, tal quadro tem sido reavaliado nos últimos anos: assim como compostos organobromados tendem a ser mais tóxicos que seus análogos organoclorados em virtude de sua maior reatividade, o mesmo pode ocorrer com os compostos organoiodados, que são ainda mais reativos (26) e, portanto, potencialmente muito perigosos mesmo em concentrações muito baixas. Estudos teóricos que empregam modelos baseados em QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*, relações quantitativas estrutura-atividade) sugerem que os ITHM podem ser agentes carcinogênicos bastante poderosos; porém, isso ainda carece de confirmação experimental sistemática (37). Em especial pela não-disponibilidade de padrões comerciais dos ITHM, apenas o iodofórmio já passou por estudos de citotoxicidade, que se mostrou alta em células de mamíferos (38) e de mutagenicidade, que foi demonstrada em bactérias (39).

Ainda que muito menos problemática que a do HNM acima discutida, a alta reatividade e decorrente estabilidade química limitada dos ITHM recomenda cuidados na sua detecção e quantificação. O uso de GC-ECD (cuja sensibilidade para organoiodados é extremamente alta, sendo algumas ordens de grandeza maior que para organoclorados) é quase universal, sendo eventualmente adotada GC-MS com monitoração de íons selecionados. Para o seu isolamento da água, o uso de LLE com MTBE como solvente extrator e GC-ECD na separação e detecção foi demonstrado como sendo adequado para determinação de concentrações entre $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dos ITHM individuais (40). Porém, devido à alta volatilidade e baixa estabilidade desses compostos, o uso de HS-SPME na pré-concentração parece ser

uma estratégia mais adequada devido às características dessa técnica (condições brandas de extração, não-uso de solventes). Mesmo assim, em comparação com aplicações convencionais, são recomendados cuidados adicionais em virtude da reduzida estabilidade dos analitos. Frazey *et al.* (41) desenvolveram uma metodologia combinando HS-SPME e GC-ECD para determinação de DBP resultantes de desinfecção de água por iodo – procedimento adotado pela NASA (*National Air and Space Administration*, Administração Nacional do Ar e Espaço dos EUA) para a reciclagem de água usada em missões espaciais. Observou-se que usando temperaturas do injetor maiores que $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para a dessorção dos analitos sorvidos nas fibras, o iodofórmio coletado se degradava formando mono e diiodometano; além disso, esse analito não era dessorvido se a temperatura fosse inferior a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o mesmo acontecia a outros DBP iodados mesmo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi necessário o uso de um injetor com temperatura programável para que fosse possível a determinação de todas as espécies relevantes sem degradação térmica.

Além dos ITHM, outro grupo de compostos organoiodados determinados como sendo DBP são os iodoácidos, já tendo sido detectados como tal os ácidos iodoacético (CH_2ICOOH), bromoiodoacético (CHBrICOOH), 3-bromo-3-iodopropiônico (CBrI=CHCOOH) e 2-iodo-3-metilsuccínico ($\text{HOCCI=CCH}_3\text{COOH}$) (26). Assim como os ITHM, eles são formados em concentrações de até alguns $\mu\text{g L}^{-1}$, especialmente quando a cloramina (produto da reação de cloro com amônia) é usada na desinfecção da água. A presença, mesmo de pequenas concentrações desses iodoácidos em água potável, é um risco potencial em virtude de sua elevada toxicidade crônica. Em estudos com bactérias, o ácido iodoacético foi determinado como tendo um potencial mutagênico mais de quinhentas vezes superior ao do ácido cloroacético (29). Além disso, o seu potencial teratogênico (*i.e.*, indução de deformações em embriões) também já foi bem estabelecido (42). Assim como para os ITHM, a detecção e quantificação dos iodoácidos pode ser complicada em decorrência da sua instabilidade, além de sua elevada polaridade e capacidade de ionização. Becalski *et al.* (43) demonstraram que é possível a detecção de concentrações de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$ desses analitos usando um procedimento baseado no já referido método padrão EPA 552.3 (LLE usando TAME como solvente extrator), com detecção e quantifi-

cação por GC-MS em modo de monitoração de íons selecionados.

3.3. Halofuranonas. Em 1984, foi reportada a detecção de 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona, conhecida pela sigla MX (Figura 1) dentre os DBP formados na cloração de efluentes de indústria papelreira (44). A seguir, outras halofuranonas – incluindo isômeros de MX, suas formas oxidadas e reduzidas e os análogos bromados – também foram encontrados em águas desinfetadas por cloração (45, 46, 47). Ainda que as suas concentrações sejam extremamente baixas – no máximo, da ordem de centenas de ng L^{-1} – o risco associado às halofuranonas é extremamente alto: elas estão entre os mais potentes agentes mutagênicos conhecidos (“MX” é abreviação de *Mutagen X*). Em alguns ensaios, foram apontados como sendo os maiores responsáveis pelo potencial mutagênico de extratos de águas potáveis cloradas (48) e pelo elevado potencial carcinogênico: demonstrou-se que doses diárias de $400 \mu\text{g kg}^{-1}$ são suficientes para induzir múltiplos tumores em roedores (49).

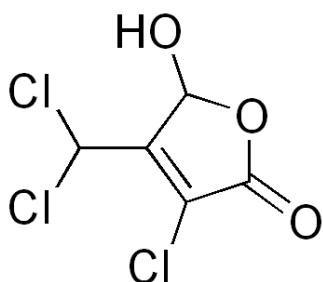


Figura 1. Estrutura da 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona, MX.

A determinação cromatográfica de MX e seus análogos podem ser bastante problemática: em adição à concentração extremamente baixa tipicamente encontrada, eles são relativamente instáveis e altamente polares e ácidos devido ao hidrogênio ionizável na hidroxila da posição 5 do anel furanônico. Assim, usualmente uma etapa de derivatização (trimetilsililação) deve ser incorporada às metodologias para possibilitar a eluição e detecção dessas espécies. Rezemini *et al.* (50) desenvolveram um método para determinação de MX em águas combinando LLE (usando diclorometano como solvente extrator) após *clean-up* das amostras por percolação em cartuchos para SPE C_{18} , derivatização (trimetilsililação), usando bis-trimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) como sili-

lante e determinação por GC-MS com monitoração de íons selecionados. O método foi aplicado a amostras de água de abastecimento público e de estações de tratamento coletadas no município de São Paulo, tendo sido encontrados até $21,6 \text{ ng L}^{-1}$ de MX. Posteriormente, os mesmos autores modificaram o procedimento desenvolvido, substituindo a extração líquido-líquido por SPME (usando fibras recobertas por poliacrilato) (51).

4 Considerações finais

O principal aspecto a ser comentado aqui é a contribuição dos avanços instrumentais e metodológicos das ciências de separação e, especialmente, da Cromatografia Gasosa sobre o conhecimento dos subprodutos de desinfecção. A associação entre desinfecção por cloração e produção de organoalogenados só ocorreu após disponibilização no mercado de cromatógrafos a gás robustos e dotados de detectores sensíveis e seletivos como o ECD; tão importante quanto isso foram os desenvolvimentos de técnicas de extração e pré-concentração confiáveis, rápidas como *purge & trapping*. Além disso, a demanda de dezenas de laboratórios de análise de águas por equipamentos e técnicas capazes de serem empregadas em monitoração de rotina de concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$, ou mesmo dos DBP, criou uma demanda por instrumentos e insumos que certamente contribuiu para a capitalização das empresas envolvidas, para o barateamento do custo desses instrumentos e sua consequente popularização e incentivou a pesquisa básica para o desenvolvimento de instrumentação analítica.

O estudo da formação, toxicidade e determinação dos subprodutos de desinfecção de águas está longe de ser encerrada; pelo contrário, mesmo considerando os mais de 600 DBP já conhecidos, eles representam metade da concentração total de organoalogenados produzidos por cloração ou outros processos de desinfecção de águas. O caso das halofuranonas é emblemático: mesmo espécies aparentemente irrelevantes quando consideradas suas baixas concentrações podem representar um risco considerável sob o aspecto epidemiológico. Obviamente, seria inviável a inclusão de todo e qualquer DBP dentre as espécies determinadas em procedimentos de rotina para inspeção da qualidade de água de abastecimento: a alocação dos

recursos materiais e humanos necessários seria impraticável para qualquer órgão público de abastecimento. Assim, necessariamente, apenas um subconjunto relativamente pequeno do universo dos DBP conhecidos pode (e deve) fazer parte dos padrões de regulamentação de água potável. Isso não significa que estudos sistemáticos e mais completos sobre a presença desses contaminantes, como aqueles periodicamente realizados pela EPA e outros órgãos, sejam desnecessários.

Referências Bibliográficas

1. P.S. Corso, M.H. Kramer, K.A. Blair, D.G. Addiss, J.P. Davis e Anne C. Haddix, *Emerging Infect. Dis.* 9 (2003) 426.
2. S. Prudham, *Geoforum* 35 (2004) 343.
3. S. Johnson, *The Ghost Map: the story of London's most terrifying epidemic – and how it changed Science, cities, and the modern World*; Riverhead Books, Londres, 2006.
4. J.E. McCallum, *Military Medicine: from ancient times to the 21st Century*; ABC-Clio, Santa Barbara – CA, 2008.
5. E.V. Ohanian, C.S. Mullin e J. Orme, “Health effects of disinfectants and disinfection by-products: a regulatory perspective” in J. Conde, J. Katz, M. Mattice e J. Jacobs (editores), *Water Chlorination, Volume VI: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*; Lewis Publishers, Chelsea – MI, 1990; vol. VI, seção I, cap. 6.
6. Fundo das Nações Unidas para a Infância (Unicef), *Progress since the World Summit for Children – a Statistical Review*; Unicef, Nova Iorque, 2001.
7. Organização Mundial de Saúde (WHO), *Guidelines for drinking-water quality, 3a Edição*; WHO, Genebra, 2008.
8. S.N. Davis, J.T. Fabryka-Martin e L.E. Wolfsberg, *Ground Water* 42 (2004) 902.
9. J.E. Moran, S.D. Oktay, P.H. Santschi, *Water Res.* 38 (2002) 24.
10. J.E. Lovelock, *Nature*, 182 (1958) 1663.
11. R. Carson, *Silent Spring*; Houghton Mifflin, Boston, 1962.
12. J. Goodell, “The Prophet of Climate Change: James Lovelock”; entrevista à revista *Rolling Stone*, novembro de 2007.
13. R.D. Kleopfer e B.J. Fairless, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 1036.
14. J.J. Rook, *Water Treat. Exam.* 23 (1974) 234.
15. L.S. Ettre, *LC-GC North America* 20 (2002) 1120.
16. T. Bellar e J. Lichtenberg, *Journal AWWA* 66 (739) 1974.
17. F.C. Kopfler, R.G. Melton, R.D. Lingg e W.E. Coleman: “GC/MS determination of volatiles for the national organics reconnaissance survey (NORS) of drinking water” in L.H. Keith (editor), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*; USEPA, Cincinnati – OH, 1975.
18. R. Schoeny e J.C. Loper, *Clin. Res.* 25 (1977) 634A.
19. R.H. Harris e E.M. Brecher, *Consumer Reports*, junho de 1974, pag. 436.
20. US Environmental Protection Agency, *Understanding the Safe Drinking Water Act*; disponível em http://www.epa.gov/safewater/sdwa/laws_statutes.html (dezembro de 2009).
21. Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde, *Documento Base de Construção e Revisão da Portaria GM-MS nº 36/1990*; Editora do Ministério da Saúde, Brasília – DF, 2006.
22. Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde, *Portaria MS nº 518/2004*; Editora do Ministério da Saúde, Brasília – DF, 2005.
23. H.S. Weinberg, *Anal. Chem.* 71 (1999) 801A.
24. Conselho da União Européia, *Diretiva 9883/EC*; *Jornal Oficial das Comunidades Européias*, edição de 5/12/1998.
25. A. Sarafraz-Yazdi e A. Amiria, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1.
26. S. Richardson, M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny e D.M. DeMarini, *Mutat. Res.* 636 (2007) 178.
27. D. Barceló, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) xiv.

28. J. Hoigné e H. Bader, *Water Res.* 22 (1988) 313.
29. M.J. Plewa, E.D. Wagner, P. Jazwierska, P.H. Chen e S. Richardson, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 62.
30. S.W. Krasner, H.S. Weinberg, S.D. Richardson, S.J. Pastor, R. Chinn, M.J. Scilimenti, G.D. Onstad e A.D. Thruston Jr., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7175.
31. A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, S.K. Golfinopoulos e M.N. Kostopoulou, *Talanta* 56 (2002) 717.
32. E. E. Sotnikov e A. S. Moskovkin, *J. Anal. Chem.*, 60 (2005) 149.
33. C.V. Antonioua, E.E. Koukouraki e Evan Diamadopoulos, *J. Chromatogr. A*, 1132 (2006) 310.
34. P.H. Chen, S.D. Richardson, S.W. Krasner, G. Majetich e G.L. Glish, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3362.
35. W.W. Bunn, E.R. Deane, B.B. Haas e R.D. Kleopfer, *Environ. Lett.* 10 (1975) 205.
36. R.C. Hansson, M.J. Henderson, P. Jack e R.D. Taylor, *Water Res.* 21 (1987) 1265.
37. Y.T. Woo, D. Lai, J.L. McLain, M.K. Manibusan e V. Dellarco, *Environ. Health Perspect. Suppl.1* 110 (2002) 75.
38. M.J. Plewa, E.D. Wagner, M.G. Muellner, K.M. Hsu e S.D. Richardson, *Proceedings of the 2007 American Chemical Society Meeting, Chicago - IL*, 2007.
39. T. Roldán-Arjona e C. Pueyo, *Mutat. Res.* 8 (1993) 127.
40. B. Cancho, F. Ventura, M. Galceran, A. Diaz e S. Ricart, S., *Water Res.* 34 (2000) 3380.
41. P.A. Frazey, R.M. Barkley e R.E. Sievers, *Anal. Chem.* 70 (1998) 638.
42. E.S. Hunter III, E.H. Rogers, J.E. Schmid e A. Richard, *Teratology* 54 (1996) 57.
43. A. Becalski, B.P.Y. Lau, T.J. Schrader, S.W. Seaman e W.F. Sun, *Food Add. Contamin.* 23 (2006) 957.
44. B. Holmbom, R.H. Voss, R.D. Mortimer e A. Wong, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 333.
45. L. Kronberg e T. Vartiainen, *Mutat. Res.* 206 (1988) 177.
46. L. Kronberg, B. Holmbom, M. Reunanen e L. Tikkanen, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1097.
47. N. Suzuki e J. Nakanishi, *Chemosphere* 30 (1995) 1557.
48. J.M. Wright, J. Schwartz, T. Vartiainen, J. Mäki-Paakkanen, L. Altshul, J.J. Harrington e D.W. Dockery, *Environ. Health Persp.* 110 (2002) 157.
49. H. Komulainen, V.M. Kosma e S.L. Vaittinen, *J. Natl. Cancer Inst.* 89 (1997) 848.
50. A.L. Rezemini, J.M. Vaz, L.R.F. Carvalho, *J. Chromatogr. A* 972 (2002) 259.
51. A.L. Rezemini, J.M. Vaz, L.R.F. Carvalho, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 922.