

FATORES DETERMINANTES NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA POTÁVEL.

RODRIGUES, Paloma
paloma.drrigues@hotmail.com

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

Resumo: O cloro é muito utilizado como oxidante principal de matéria orgânica e também, para diminuição de organismos patogênicos que vivem em águas naturais. Porém, a reação do cloro com essa matéria orgânica na água irá ocasionar a formação de compostos orgânicos halogenados presentes na água, como os trihalometanos. Nas estações de tratamento de água para abastecimento público, a etapa de pré-oxidação com o cloro, fornece maior contribuição para a formação dos mesmos. Compostos que são potencialmente cancerígenos, podem ser encontrados frequentemente em águas para o consumo humano e de animais. As estruturas dos trihalometanos que se formam em maior quantidade são o clorofórmio, o diclorobromometano, o dibromoclorometano e o bromofórmio e a soma dos quatro compostos chamados de trihalometanos totais. Este trabalho tem como objetivo determinar a formação de trihalometanos totais em águas residuais, utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

Palavras-chave: Trihalometanos, cloro, tratamento de água, cromatografia.

Abstract: Chlorine is widely used as the main oxidant of organic matter and also for the reduction of pathogenic organisms that live in natural waters. However, the reaction of chlorine with this organic matter in the water causes the formation of halogenated organic compounds in the water, such as trihalomethanes. In the water treatment plants for public supply, the pre-oxidation stage with chlorine, provides greater contribution to the formation of the same. Compounds that are carcinogenic correlates, often found in waters for human consumption and animals. Chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane and bromoform are the most abundant structures of trihalomethanes, and the sum of the four compounds are called total trihalomethanes. The aim of this work is to determine the formation of total trihalomethanes in wastewater, using the gas chromatographic technique.

Keywords: trihalomethanes, chlorine, water treatment, chromatography.

1 INTRODUÇÃO

A desinfecção da água tem sido praticada por milênios, embora os princípios envolvidos no processo não fossem conhecidos. Existem indícios de que o uso de água fervida já era recomendado em 500 a.C., mas alguns historiadores julgam que esta prática era adotada desde o começo da civilização (LAUBUSCH, 1971).

Vários métodos são utilizados para suprimir essas infecções e tornar a água própria para o consumo humano, dentre eles podemos citar os que empregam: calor, luz

solar, cloro, ácido peracético, ozônio, combinação ozônio/cloro e radiação ultravioleta. Devido à facilidade de aplicação, ao baixo custo e a alta eficiência, a adição de cloro é o método mais utilizado atualmente no mundo, chegando a ser usado em 90% das estações de tratamento de água. (LIMA SILVA et al., 2015)

De acordo com MEYER (1994), o cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura. As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas. Alguns compostos orgânicos dissolvidos também reagem rapidamente com o cloro, mas, em geral, são necessárias algumas horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se complete. Em solução diluída e pH acima de 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, ficando pouco Cl_2 em solução. Em valores de pH mais baixos, a reação predominante é no sentido de formação do cloro.

Segundo LAUBUSCH (1971), os fatores que influem na desinfecção e, portanto, no tipo de tratamento a ser empregado, podem ser resumidos em: espécie e concentração do organismo a ser destruído, espécie e concentração do desinfetante, tempo de contato, características químicas e físicas da água, grau de dispersão do desinfetante na água.

A resistência de algumas espécies de microrganismos a desinfetantes específicos varia consideravelmente. Bactérias não esporuladas são menos resistentes que as formadoras de esporos; formas encistadas e vírus podem ser bastante resistentes (MEYER, 1994 *apud* ROSSIN, 1987).

A reação do cloro com alguns compostos orgânicos leva à formação de trihalometanos (THM). A água bruta contém ácidos fúlvicos e húmicos (fórmulas ainda não completamente conhecidas), resultantes da decomposição de folhas da vegetação (OPAS, 1987). A maioria desses ácidos contém radicais cetonas, que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro (MEYER, 1994 *apud* VAN BREMEM, 1984).

Estudos, na década de 1970, no entanto, mostraram que o cloro reage com substâncias orgânicas naturais presentes na água, como os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, clorofila, entre outros, formando triclorometano, também conhecido como clorofórmio, substância pertencente à classe dos trihalometanos. Sabe-se que dentre os THM's, o triclorometano é o que se forma em maior proporção na água para consumo. (LIMA, SILVA et al., 2015)

2 Tratamento De Água

Os seres vivos precisam de água de qualidade e em quantidade suficiente para a sobrevivência e desenvolvimento de atividades e necessidades físicas, mas também para o seu desenvolvimento econômico. (SANCHES, et al., 2003).

Água e alimentos contaminados são as fontes mais comuns entre patógenos, que causam doenças infecciosas, que causa um índice alto de mortalidade, fator grave ainda existente em países em desenvolvimento. A água e alimentos são consumidos em grande escala pela população, para sobreviver. (LOURENÇÃO, 2009)

Essa contaminação devido a poluição hídrica, é gerada quando a água contaminada por material fecal é consumida, por meio de patógenos, contaminam a rede de abastecimento público, ocasionando doenças gastrointestinais. (WHO, 2008; LOURENÇÃO, 2009).

2.1 Processos de Descontaminação

No início dos anos de 1900, começam no abastecimento a utilização dos processos de cloração da água. (MEYER, 1994; ALVARADO et al., 2007).

Os processos utilizados de desinfecção têm como objetivo principal a destruição ou inativação de organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis, os mesmos podem sobreviver por determinados dias ou até meses, se estiverem em temperaturas propícias (CUBILLOS, 1981).

Além do cloro aplicado em diferentes formas, podem residir na água: amônia ou outros compostos amoniacais. Quando estes interagem com o cloro, são formados outros compostos clorados ativos, as cloraminas (MEYER, 1994; BAIRD, 2011; DOMÍNGUEZ-TELLO et al., 2015)

A descontaminação pode ocorrer por meios de métodos químicos, como dióxido de cloro, ozônio, além da cloração, ou por métodos físicos, como radiação ultravioleta e filtração por membranas, sendo as mais comuns entre todas as formas: a de ozonização, dosagem de hipoclorito, cloração e lâmpada de ultravioleta. (SAKAI, 2013)

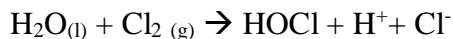
2.2 Descontaminação por Cloração

Para a desinfecção são utilizados compostos clorados, que até então não apresentavam risco à saúde humana, sendo reconhecido logo depois, que o processo para a desinfecção era responsável pela formação de compostos que geram produtos organoclorados. Compostos como os trihalometanos, são formados por um grupo com fórmula geral CHX_3 onde o X é um halogênio ou uma combinação de halogênios. (BROWN et al., 2007; PAVÓN et al., 2008b; TOR e AYDIN, 2006)

Substâncias químicas são utilizadas no tratamento de água, sendo consumidas inteiramente e diretamente por nós mesmos, onde por conter essas substâncias podem trazer danos à saúde. O cloro ajuda no processo de desinfecção das águas, com seu uso contínuo ele auxilia na inativação de organismos causadores de doenças (MACÊDO, 2001; MEYER, 1994).

Além de atuar na desinfecção, utilizado na forma de hipoclorito de sódio, o cloro também tem a função de fazer a oxidação da água, alterando-a, sendo um forte agente oxidante, junto com seus compostos. (ALVARADO et al., 2007).

O cloro na forma gasosa, forma ácido hipocloroso, em temperatura ambiente, conforme reação:



Sua ação oxidante e desinfetante é controlada pelo ácido hipocloroso, que irá se dissociar em íon hipoclorito:



De acordo com (MARMO, 2015; WHO, 2008; BAIRD, 2011), em contato com a água irá acontecer a ionização do hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, com o cloro aplicado.

2.4 Trihalometanos

Em meados dos anos 1970, surgiram estudos sobre os THM e após descoberta dos seus riscos, levaram a compreender a relação da sua formação com o risco cancerígeno, que seus compostos e halogênios podem trazer.

São formados com maior frequência os THM, bromodiclorometano (BDCM), triclorometano (TCM), chamado também de clorofórmio, que é o mais prejudicial à saúde humana, além do dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM). (MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002)

O cloro pode agir com alguns compostos orgânicos levando à formação de trihalometanos (THM). A água bruta contém ácidos fúlvicos e húmicos. (OPAS, 1987). Esses ácidos contêm radicais cetonas, que podem facilitar a formação de halofórmios após a reação com o cloro. (VAN BREMEM, 1984)

O cloro quando é utilizado na etapa de pré-oxidação e descontaminação, reage com os ácidos fúlvicos e húmicos, já citados, onde são dissolvidos em água formando compostos halogenados. A reação entre as substâncias húmicas e o cloro, formam subprodutos, como os trihalometanos, devido à substituição de três átomos de hidrogênio por três átomos de halogênio em uma molécula de metano. (COMINOT, 2004).

De acordo com o autor (COMINOT, 2004), a reação geral pode ser observada através da equação abaixo:

Espécies previamente halogenadas + Cloro livre + Matéria orgânica → THMs + Subprodutos.

Segundo informações da OMS, dentre os quatro compostos citados, o composto clorofórmio é o que se forma em quantidade considerável em relação aos outros compostos, atingindo concentrações entre 10 e 700 µg/L. (VALLEJO -VARGAS et al., 2015).

Ocorre a formação dos trihalometanos, quando os reagentes entram em contato, cloro e seus precursores, variando a concentração do mesmo de acordo com a concentração dos seus precursores, da matéria orgânica em águas cloradas, (SÉRODES, et al., 2003; JACKMAN, HUGHES, 2010).

Por ser reativo, o cloro além de possuir características benéficas em relação à desinfecção da água, acarreta no problema de formação de organoclorados, resultantes de compostos reagidos com cloro, existentes em água bruta. São os precursores, de origem orgânica, dos ácidos fúlvicos e húmicos. (HENRIQUES, 1983).

“O equilíbrio na cloração entre as reações de substituição envolvendo, a formação de ligações carbono-cloro, ou nitrogênio-cloro, e reações gerais de oxidação é importante na formação dos THM. Reações adicionais não tem muita importância, porque são, em geral, bem mais lentas. (SANTOS, 1987).

Segundo autores, se sabe que ácidos húmicos, fúlvicos, cloro livre e precursores em maiores concentrações, influenciam na formação dos trihalometanos. (MEYER, 1994; ZARPELON; RODRIGUES, 2002)

O triclorometano é formado em maior proporção na água potável, sendo que o mesmo composto é um derivado do metano, onde três átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, caso existam átomos de iodo e/ou bromo, podem ser formados outros tipos de trihalometanos: Bromodiclorometano (CHBrCl₂); Dibromoclorometano

(CHBr₂Cl); Tribromometano (CHBr₃); Dicloriodometano (CHCl₂I); Bromocloriodometano (CHBrClI); Clorodi-iodometano (CHClI₂); Dibromiodometano (CHBr₂I); Bromodi-iodometano (CHBrI₂); e Triiodometano (CHI₃). (LIMA SILVA et al., 2015).

“Entre os compostos relacionados, os que têm concentração mais significativa em água potável são os quatro primeiros: triclorometano, bromo diclorometano, dibromoclorometano e tribromometano.” (SANTOS, 1987).

Podem afetar a saúde e provocar câncer de bexiga, defeitos congênitos em recém-nascidos e outros. Após estudos a certas exposições a trihalometanos, como exposição a desinfecção subprodutos, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica um risco maior com exposição de mais de 30 anos, o bromodiclorometano e o cloroformio são classificados cancerígenos em algumas condições de exposição. (LIMA SILVA, et al., 2015)

De acordo com a USEPA (U.S. Environmental Protection Agency 1998) o limite máximo de trihalometanos totais é igual a 100 µg L⁻¹ como medida de segurança à saúde.

Segundo a legislação a Portaria nº 2914, de 2011, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2009) estabelece 0,1 mg L⁻¹, para os THM em águas de abastecimento e um teor de até 2,0 mg L⁻¹ de cloro residual livre, sendo mínimo de 0,5 mg L⁻¹. Estudos evidenciaram a correlação do nível de clorofórmio na água e carcinomas da bexiga e do intestino (MACÊDO, 2001a; TOMINAGA; ZARPELON; RODRIGUES, 2002).

É possível detectar a presença de trihalometanos em alimentos, como sucos, frutas, verduras entre outros. Por se um composto com alta volatilidade a população está exposta, já que a exposição não ocorre apenas pela ingestão de água clorada. (TOMINAGA, 1999). Monitoramento de trihalometanos nos sistemas de distribuição de águas são muito importantes, devido ao seu potencial tóxico. Ensaio feitos em animais experimentais comprovam com resultados positivos que clorofórmio e bromodiclorometano são cancerígenos, (TOMINAGA, 1999; WHO, 2008; BRACHO et al., 2009; BACH, 2014). Existem estudos que confirmam o grande potencial cancerígeno dos trihalometanos, pode ter efeito em espécies animais com efeitos de mutação e em nós seres humanos, essas substâncias podem atuar em fenômenos biológicos e genéticos. (GOUVEIA, GRANCHO, 1989)

CONSIDERAÇÕES

É preciso que exista uma concentração de cloro livre mínima, para que ocorra a formação dos trihalometanos. Uma maneira de reduzir a formação desses compostos em água potável seria a remoção dos precursores antes da adição de desinfetantes, ou a remoção após a formação dos subprodutos, pois o não tratamento da água com desinfetantes trariam problemas imediatos à saúde humana. Então uma das precauções a serem tomadas é minimizar a formação desses compostos que são prejudiciais ao longo do tempo. Sendo assim, observou-se que a formação de trihalometanos tem relação direta com a dosagem de cloro. Sabe-se como mencionado nesse artigo, que a exposição ao clorofórmio, um dos principais THMs, pode trazer riscos, evidências toxicológicas e epidemiológicas. As informações científicas disponíveis, induzem a admitir que estas substâncias constituem um risco à saúde humana em períodos de exposição de longa duração.

REFERÊNCIAS

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4. ed, Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BROWN, M. A.; Miller, S.; Emmert, G. L. (2007). On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems. *Analytica Chimica Acta*, **592**, 154-161.

CUBILLOS, A., 1981. Calidad y Control de La polucion del Agua. Mérida: CIDIAT/Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Aguas y Tierras. (Mimeo.) (Série Ambiente y Recursos Naturales Renovables, AR 14).

LOURENÇÃO, J. Avaliação da Resistência de Microorganismos Patogênicos à Desinfecção Sequencial com Ozônio-Radiação Ultravioleta e Cloro-Radiação ultravioleta. Dissertação(Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MACÊDO, Jorge A. B. de. Cloraminas orgânicas, uma solução para evitar a formação de trihalometanos no processo de desinfecção de águas para abastecimento público. *Revista Higiene Alimentar*, vol. 15, n. 90-91, p. 93-103, nov./dez. 2001^a

MEYER, Sheila T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública (*Chlorine Use in Water Disinfection, Trihalomethane Formation, and Potential Risks to Public Health*). **Caderno Saúde Pública**; Rio de Janeiro, 10(1): 99-100, Janeiro/Março 1994

SILVA, Benjamim Henrique Lima; MELO, Marcos A. Bezerra de. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de Bäcklund. **Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco**, Serra Talhada, Pernambuco, 2015.

PAVÓN, J. L. P.; Martín, S. H.; Pinto, C. G.; Cordero, B. M. (2008b). Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water. *Journal of Chromatography A*, 1194, 103110.

SÉRODES, J-B.; Rodriguez, M. J.; Li, H.; Bouchard, C.(2003). Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere*, **51**, 253-263.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de Água. *Química Nova na Escola*, n. 17, 2003.

SAKAI, Suzana. “**Desinfecção de água: os principais sistemas disponíveis no mercado**”. Revista Tae, Ano 2,Nº10,2013.

SANTOS, C. L., 1987. Trihalometanos Resumo Atual. Engenharia Santiária, 26: 190-194. _____ , 1989. O Controle de Trihalometanos (THM) nas Águas de Abastecimento Público. Tese de Mestrado, São Paulo: Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

VALLEJO-VARGAS, O. I.; BELTRÁN, L.; FRANCO, P.; MONTOYA-NAVARRETE, C H.; ALZATE-RODRÍGUEZ, E. J.; REYES, H. Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. **Rev., Colom. Quím.**, v. 44, n. 1, p. 23-29. 2015.

VAN BREMEM, J., 1984. Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft:IHE/International Institute for Infrastructural,Hydraulic and Environmental Engineering.(Mimeo.)

ZARPELON, Agenor; RODRIGUES, Eloize M. Os trihalometanos na água de consumo humano. 2002.**Sanare Revista Técnica da Sanepar** , v.17, n.17, p.20-30, jan./jun. 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for drinking-water quality incorporating 1 st and 2nd addenda, Vol. 1, Recommendations. Geneva, 2008.