

## **Determinação de Nove Ácidos Haloacéticos em Águas Finais para Ingestão**

**Hossein Pourmoghaddas**  
**Escola de Farmácia e Ciências Farmacêuticas**  
**Universidade de Ciências Médicas de Isfahan**  
**Isfahan, Iran**

**Ronald C. Dressman**  
**U.S. Environmental Protection Agency**  
**Risk Reduction Engineering Laboratory**  
**Divisão de Pesquisa de Água Potável**  
**Cincinnati, OH 45268**

### **INTRODUÇÃO**

A cloração da matéria orgânica gera uma produção significativa de ácidos haloacéticos clorados (HAAs). Quando presente na água, o íon brometo altera a distribuição dos HAAs, incluindo espécies brominadas. Uma vez que os HAAs presentes na água para ingestão estão sob suspeita por apresentarem possíveis efeitos adversos à saúde, técnicas analíticas têm sido desenvolvidas para detectá-los e quantificá-los.

O método que foi originalmente desenvolvido em nosso laboratório (1) para a medição de ácido mono-, di- e tricloroacético, foi modificado para incluir seis ácidos haloacéticos brominados. Estes incluem o ácido mono-, di- e tricloroacético, ácido dibromocloroacético, diclorobromoacético e bromocloroacético. Estes ácidos brominados são formados durante a desinfecção da água com o uso de cloro na presença do íon brometo. O método está disponível como EPA/EMSL Método 552.

O pH de 100-mL de alíquota é ajustado para  $11,5 \pm 0,2$ . A amostra é então extraída com éter dietílico (DEE) e o extrato descartado. O pH da fase aquosa retida é então ajustado para  $0,5 \pm 0,2$  e outra extração é então realizada com DEE. Durante este tempo o extrato é guardado e seu volume é reduzido por evaporação-de-nitrogênio em banho-maria, que é mantido a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Os ácidos haloacéticos são convertidos em seus respectivos ésteres metílicos com a adição de diazometano (DAM) na presença de metanol. Após um tempo específico, adiciona-se sílica gel para decompor o excesso de DAM. A amostra é então analisada através de cromatografia gasosa (GC) usando um bico de injeção dividido, coluna capilar e um detector de captura de elétrons. As condições de GC são apresentadas na Tabela 1. Um esquema da análise é demonstrado na Figura 1. Os símbolos para os HAAs são fornecidos na Tabela 2.

O método foi usado para conduzir o projeto da EPA (EPA/600/52-91/036) “Efeito do Brometo sobre os Subprodutos da Cloração na Água para Ingestão Final”. Este projeto retratou pela primeira vez a formação e a variação nas concentrações do ácido bromocloro-, diclorobromo-, dibromocloro e tribromocloro decorrentes da cloração de uma solução húmica ácida. Uma vez que os padrões de referência disponíveis não estavam puros, o procedimento foi desenvolvido para contabilizar as impurezas presentes em alguns compostos (HAAs) padrão de referência, procedimento tal que permitiu uma correta quantificação dos ácidos em todos os trabalhos subsequentes.

## **OBJETIVO**

Fornecer informações sobre os seguintes tópicos:

- . Condições da Cromatografia Gasosa
- . Esquema de Análise
- . Padrões de Referência Analíticos
- . Determinação dos Padrões de Referência
- . Curvas Padrão
- . Estudo de Estabilidade
- . Métodos de Recuperação de Amostras
- . Resultados Ambíguos para MCAA
- . Recuperação de HAAs através do método TOX
- . Fontes de Ácidos Haloacéticos

## **PADRÕES DE REFERÊNCIA ANALÍTICOS**

Os ácidos haloacéticos (HAAs) não estão disponíveis como reagentes grau referência analítica; por esta razão, utilizamos reagentes específicos que continham um ou mais ácidos haloacéticos como contaminantes.

A conversão das soluções destes materiais (com purezas específicas) em soluções padrão de referência necessitou que cada reagente fosse examinado no que diz respeito à importância das impurezas contidas no mesmo. Qualquer impureza com concentração inferior a 0,5% (< 0,005 mg/L em uma solução 1-mg/L deste reagente) foi considerada sem significado.

Para calcular a concentração da impureza presente no ácido haloacético numa solução deste reagente, foram empregados os dados da Tabela 3 na seguinte equação:

$$(1) \quad HAA_i = \frac{(AC \text{ do pico da } HAA_i)}{(AC \text{ do pico da } HAA_r)} (HAA_r)$$

onde

$HAA_i$  = concentração da impureza no ácido haloacético

AC = área

$HAA_r$  = concentração do padrão de referência

### **. Eliminando Impurezas sem Significado**

A Etapa 1 no processo de conversão de soluções com pureza específica em soluções padrão de referência é a eliminação daquelas impurezas sem significado. No emprego da equação (1) para a determinação do significado da concentração de cada impureza, note que, somente neste exercício,

$(HAA_r)$  = a concentração do composto ( $HAA_s$ ) como determinada na solução (Tabela 3).

$(AC \text{ do pico da } HAA_r)$  = área do pico do principal ácido produzida pela injeção de 2  $\mu$ L da solução do composto (Tabela 3).

As concentrações das impurezas consideradas sem significado ( $< 0,005$  mg/L) são máximas baseado no fato de que  $HAA_r$  não pode ser maior do que  $HAA_s$ .

. Calculando as Concentrações Aproximadas do Padrão de Referência

A Etapa 2 é a utilização dos dados relativos à Etapa 1 para detectar aquelas soluções puras o suficiente para serem usadas como soluções padrão de referência para a quantificação daqueles mesmos ácidos que ocorrem como impurezas em outras soluções reagente. Então, subtraindo-se aquelas impurezas significativas de  $HAA_s$ , a  $HAA_r$  aproximada de outra solução pode ser determinada em relação ao ácido principal. Cada  $HAA_r$  aproximada da solução é usada para quantificar a impureza correspondente em outras soluções até que a  $HAA_r$  aproximada é estabelecida para todas as nove soluções (consulte a Tabela 4 como exemplo);

Assim:

$$(2) \quad HAA_r = HAA_s - THAA_i$$

Como as concentrações padrão de referência vigentes foram obtidas, cada concentração de impureza é recalculada e os valores de  $HAA_r$  são ajustados onde forem necessários, para refletirem os dados confiáveis que aparecem na Tabela 4.

. Calculando as Concentrações Padrão de Referência Modificados numa Mistura

A Etapa 4 é tomar os dados obtidos na Etapa 3 (reagrupados na Tabela 5) e determinar a concentração padrão de referência modificada ( $HAA_m$ ) de um ácido haloacético numa mistura de reagentes. Isto pode ser feito (A) pela adição à concentração padrão de referência ( $HAA_r$ ) daquele ácido haloacético cada concentração ( $HAA_i$ ) deste ácido que ocorre como contaminante em quaisquer dos outros reagentes da mistura (veja Tabela 5 como exemplo da mistura de nove ácidos haloacéticos);

Deste modo:

$$(3) \quad HAA_m = HAA_r + (HAA_i)_1 + (HAA_i)_2 + \dots (HAA_i)_x$$

ou (B) pela soma dos resultados obtidos pela multiplicação de cada concentração conhecida ( $HAA_s$ ) do material pesado na solução comum pela porcentagem ( $HAA\%$ ) deste ácido haloacético específico em cada reagente - - seja o ácido principal, seja a impureza (consulte a Tabela 6 para as porcentagens);

assim:

$$(4) \quad HAA_m = (HAA_s)_1(HAA\%)_1 + HAA_s)_2(HAA\%)_2 + \dots (HAA_s)_x(HAA\%)_x$$

onde

$$(5) \quad HAA\% = \frac{HAA_r}{HAA_s} \times 100 \text{ para o ácido principal}$$

$$(6) \quad HAA\% = \frac{HAA_i}{HAA_s} \times 100 \text{ para o mesmo ácido presente como impureza}$$

$$\begin{aligned}\text{EXEMPLO: DCAA}_m &= (\text{DCAA}_s \times 100\%) + (\text{TCAA}_s \times 2.6\%) + (\text{DCBAA}_s \times 12.2\%) \\ &= (1.10 \times 1.00) + (1.03 \times .026) + (1.00 \times .122) \\ &= 1.10 + 0.03 + .12 \\ &= 1.25\end{aligned}$$

### DETERMINAÇÃO DOS PADRÕES DE REFERÊNCIA

O processo pelo qual a pureza dos ácidos principais foi determinada utilizando as equações (1) e (2) foi o seguinte:

#### 1. Padrão de referência para MCAA e DCAA

A soma das impurezas no MCAA e DCAA foi calculada para ser inferior a 0,005 mg/L (<0,5%) para as soluções preparadas com  $\text{MCAA}_s = 1,04\text{mg/L}$  e  $\text{DCAA}_s = 1,00\text{ mg/L}$ . Logo, os reagentes MCAA e DCAA foram considerados suficientemente puros para suas respectivas soluções, que foram empregadas como soluções padrão de referência ( $\text{MCAA}_r$ ,  $\text{DCAA}_r$ ) para a quantificação de MCAA no reagente DCBAA, e de DCAA nos reagentes TCAA e DCBAA.

#### 2. Padrão de referência para TCAA

O DCAA presente como impureza no reagente TCAA foi calculado para ser 0,03 mg/L (arredondamento de 0,0263) para a solução preparada com  $\text{TCAA}_s = 1,03\text{ mg/L}$ .  $\text{TCAA}_s$  foi, conseqüentemente, ajustado para a concentração padrão de referência,  $\text{TCAA}_r = 1,00\text{ mg/L}$ . Este valor foi usado para quantificar o TCAA nos reagentes MCAA e DCBAA.

#### 3. Padrão de referência para DBAA

Embora nenhum tenha sido significativo, a soma das impurezas no reagente DBAA foi calculada para ser 0,01 mg/L (arredondamento de 0,0089) para a solução preparada com  $\text{DBAA}_s = 1,03\text{ mg/L}$ .  $\text{DBAA}_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência,  $\text{DBAA}_r = 1,02\text{ mg/L}$ . Este valor foi usado para quantificar o DBAA em todos os reagentes, exceto TCAA, onde isto não ocorreu.

#### 4. Padrão de referência para BCAA

A soma das impurezas de DBAA e BCAA no reagente BCAA foi calculada para ser 0,10 mg/L (arredondamento de 0,1043) para a solução preparada com  $\text{BCAA}_s = 1,01\text{ mg/L}$ .  $\text{BCAA}_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência,  $\text{BCAA}_r = 0,91\text{ mg/L}$ . Este valor foi usado para quantificar o BCAA em todos os demais reagentes, exceto MCAA e TCAA, onde isto não ocorreu.

#### 5. Padrão de referência para TBAA

A soma das impurezas de DBAA, MBAA e BCAA no reagente TBAA foi calculada para ser 0,07 mg/L (arredondamento de 0,0729) para a solução preparada com  $\text{TBAA}_s = 1,01\text{ mg/L}$ .  $\text{TBAA}_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência,  $\text{TBAA}_r = 0,94\text{ mg/L}$ . Este valor foi usado para quantificar o TBAA no reagente DCBAA.

#### 6. Padrão de referência MBAA

A soma das impurezas de BCAA e DBAA no reagente MBAA foi calculada para ser 0,01 mg/L (arredondamento de 0,0129) para a solução preparada com  $MBAA_s = 1,00$  mg/L.  $MBAA_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência,  $MBAA_r = 0,99$  mg/L. Este valor foi usado para quantificar o MBAA nos reagentes BCAA, DBAA, DBCAA e TBAA.

#### 7. Padrão de referência DBCAA

A soma das impurezas de MBAA, BCAA, TBAA e DBAA no reagente DBCAA foi calculada para ser 0,25 mg/L (arredondamento de 0,2531) para a solução preparada com  $DBCAA_s = 1,03$  mg/L.  $DBCAA_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência,  $DBCAA_r = 0,78$  mg/L. Este valor foi usado para quantificar o DBCAA nos reagentes DCBAA e DBAA.

#### 8. Padrão de referência DCBAA

A soma das impurezas de MCAA, DCAA, TCAA, BCAA e DBCAA no reagente DCBAA foi calculada para ser 0,16 mg/L (arredondamento de 0,1625) para a solução preparada com  $DCBAA_s = 1,00$  mg/L.  $DCBAA_s$  foi ajustado à concentração padrão de referência  $DCBAA_r = 0,84$  mg/L.

### CURVAS PADRÃO

As curvas padrão referentes à GC são preparadas para cada um dos nove ácidos haloacéticos listados na Tabela 2 antes da extração das amostras. Nem todos os compostos podem ser incluídos em uma solução padrão por causa de suas diferenças no que diz respeito à estabilidade. Desta maneira, foram preparadas três soluções de estoque de ácidos haloacéticos em 25 mL de metanol para conter os seguintes HAAs numa concentração de 1 g/L:

Padrão 1: MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, DBAA, BCAA

Padrão 2: DBCAA, TBAA

Padrão 3: DCBAA

Seringas 10- $\mu$ L foram usadas para preparar concentrações de aproximadamente 2 mg/L no DEE para cada uma das soluções de estoque. Estas soluções com baixa concentração são usadas para estabelecer as curvas padrão.

A validade das curvas padrão é verificada pela preparação de três padrões, uma em cada momento no qual as amostras são extraídas e analisadas.

### ESTUDO DE ESTABILIDADE

O estudo da estabilidade de alguns HAAs demonstrou que sob temperatura ambiente e exposto a luz, estes compostos se decompõem em ácidos acéticos trihalogenados contendo bromo. A ordem de estabilidade é  $DCBAA > DBCAA > TBAA$ .

Detectou-se que MBAA, DBAA, DCAA e TCAA são estáveis em éter dietílico por um mês. A instabilidade do TBAA e provavelmente DBCAA e DCBAA é refletida nos dados de precisão para o método de análise (Tabela 7). Esta diferença na estabilidade é uma razão pela qual são recomendadas a produção de três soluções de estoque de HAAs. Uma

maior estabilidade é alcançada quando as soluções de estoque são envolvidas em papel alumínio e mantidas sob resfriamento até o momento da análise.

Em outro estudo conduzido em conjunto com este projeto, a estabilidade dos HAAs foi estudada em quatro diferentes solventes. Os resultados demonstraram que as soluções de estoque de HAAs são mais estáveis quando preparadas com metanol, se comparada com éter dietílico, metil t-butil éter (MTBE) ou acetona.

#### PROVA EM BRANCO E MÉTODO DE RECUPERAÇÃO DE AMOSTRAS

Foram realizadas provas em branco (Super-Q water blanks) para todos os experimentos. Estes testes foram sujeitos às mesmas condições de tratamento que as amostras experimentais. Os subprodutos orgânicos da cloração determinados nestes testes são subtraídos dos determinadas nas análises com amostras experimentais. Os dados relativos a precisão e exatidão são incluídos na Tabela 7.

#### RESULTADOS AMBÍGUOS PARA MCAA

Os estudos com MCAA produziram resultados ambíguos provavelmente devido a coeluição de outros compostos com MCAA. A quantificação deste composto, conseqüentemente, não foi alcançada com exatidão. Tentativas foram feitas no que diz respeito ao melhoramento da separação entre o MCAA e os compostos coeluídos através do emprego de programas com diferentes temperaturas, diferentes colunas, mas não surtiram efeito (Consulte Tabela 7)

#### RECUPERAÇÃO DE HAAs PELO MÉTODO TOX (EPA / EMSL 450.1)

A recuperação de THMs com o método TOX foi inferior a 10-20% (2). A literatura não reporta a recuperação pelo método TOX para todos os HAAs, e em alguns casos, existe contradição entre os resultados deste estudo e da literatura (por exemplo, a recuperação percentual de MCAA foi reportada como sendo zero (3), enquanto os resultados deste estudo demonstraram 75 por cento de recuperação, em média, tanto para altas como para baixas concentrações); por esta razão, a recuperação percentual de HAAs pelo método TOX também foi estudada. Os resultados analíticos para amostra em triplicata tanto para elevadas como para baixas concentrações são demonstrados na Tabela 8.

A recuperação percentual total média de HAAs tanto para altas como para baixas concentrações foi de 85%. Uma vez que a recuperação por TOX tanto para THMs como para HAAs foi sempre inferior a 15 por cento (em média), a correção para calcular o "TOX correto" pode ser feita da seguinte forma:

$$(7) \quad \text{TOX}^{\text{corr}} = \text{TOX} + (\text{THMs como Cl}^-) (0.15) + (\text{HAAs como Cl}^-) (0.15)$$

## BIBLIOGRAFIA

1. Ulmer, Nancy S; Dressman, Ronald C.; Moore, Leown A.; Stevens, Alan A.; Problems in the Determination of Haloacetic Acids and Chloral Hydrate in Drinking Water, Proceedings, AWWA Water Quality Technology Conference, Nov. 15-20, 1987, Baltimore, MD.
2. Dressman, Ronald C.; Stevens Alan A.; The Analysis of Organohalides in Water – An Evaluation Update; *Jour. AWWA*, 75:8:431, (Aug. 1983).
3. Takahashi, Yoshi; Moore, R.T.; Joyce, Robert J.; Measurement of TOX and POX in Water Using Carbon Adsorption and Microcoulometric Determination; Chemistry in Water Reuse 2:127 (1987).

### **Tabela 1. Condições para cromatografia gasosa**

---

Tipo de Coluna: coluna capilar de sílica-fundida; 30-m x 0.246 mm  
(DB-1701 da J&W Scientific)  
Espessura do filme: 0.25 µm  
Velocidade linear do hélio: 28-29 mL/min  
Fluxo: 50 mL/min  
Fluxo auxiliar (argônio/metano): 50 mL/min  
Fluxo do septo-vent: 0.2 – 2 mL/min  
Temperatura de injeção: 200°C  
Temperatura de Detecção: 300°C  
Válvula de Injeção: Fechada: 0,02 minutos  
Aberta: 0,52 minutos após o início de programa.

---

#### Programa:

Iniciar o programa a 40°C, mantendo-o isotermicamente por 2 minutos; Com 2 minutos, aumentar a temperatura por 13 minutos a uma taxa de 2°C/min.; Em 15 minutos, aumentar a temperatura por 14 minutos a uma taxa de 6°C/min.; Manter isotermicamente a 150°C por 2 min.; Com 31 minutos, aumentar a temperatura por 3 minutos a 20°C/min.; Manter isotermicamente a 220°C por 7,5 minutos; pare; resfrie a 40°C.

Cromatogramas das curvas de calibração padrão são demonstradas como exemplo nas Figuras 2, 3 e 4.

**Tabela 2. Fontes de Ácidos Haloacéticos**

Nome	Símbolo	Fórmula	Fonte
Ácido Monocloroacético	MCAA	CH <sub>2</sub> Cl-CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Monobromoacético	MBAA	CH <sub>2</sub> Br-CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Dicloroacético	DCAA	CHCl <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Tricloroacético	TCAA	CCl <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Bromocloroacético	BCAA	CHBrCl-CO <sub>2</sub> H	Sintetizado*
Ácido Dibromoacético	DBAA	CHBr <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Dibromocloroacético	DBCAA	CBr <sub>2</sub> Cl-CO <sub>2</sub> H	Sintetizado*
Ácido Tribromoacético	TBAA	CBr <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H	Aldrich
Ácido Diclorobromoacético	DCBAA	CCl <sub>2</sub> Br-CO <sub>2</sub> H	Sintetizado*

\* Zimmer, H.; Omer, A.; Raki, M.; "On the Synthesis and Mass-Spectroscopical Identification of Certain Polyhalogenated Acetic Acids", Analytical Letters, 23(4) 1990.

**Tabela 3. Área dos Picos Cromatográficos para os Ácidos Haloacéticos presentes no Reagentes**

Compo- nente do Ácido Halo- acético	Reagentes (mg/L)**								
	MCAA (1,04)	MBAA (1,00)	DCAA (1,10)	TCAA (1,03)	BCAA (1,01)	DBAA (1,03)	DBCAA (1,03)	TBAA (1,01)	DCBAA (1,00)
MCAA	14940								231
MBAA		406600			1866	979	69	257	62
DCAA	194		243700	5829					27020
TCAA	154			10080000					1724
BCAA		1029	521		826600	2531	73700	1220	8166
DBAA	629	19190	567		162000	1657000	39850	115400	13600
DBCAA						4305	903600		6131
TBAA							98360	627700	
DCBAA									694000

\* 2 µL de injeção de soluções onde cada concentração do composto está listada (HAA<sub>s</sub>).

\*\* HAA<sub>s</sub> = a concentração de cada composto pesado na solução.

**Tabela 4. Cálculo da Concentração Padrão de Referência Presente (HAA<sub>s</sub>) em mg/L do Principal Ácido em Soluções Individuais dos Reagentes**

Impurezas dos Ácidos Haloacéticos	Reagentes								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	DBCAA	TBAA	DCBAA
	Concentrações (HAA <sub>i</sub> ) em mg/L								
MCAA									0,0161
MBAA					0,0046	0,0024	0,0002	0,0006	
DCAA	0,0009			0,0263					0,1220
TCAA	0,0002								0,0017
BCAA		0,0011	0,0006			0,0028	0,0811	0,0013	0,0090
DBAA	0,0004	0,0118	0,0003		0,0997		0,0245	0,0710	0,0084
DBCAA						0,0037			0,0053
TBAA							0,1473		
DCBAA									
a	0,0015	0,0129	0,0009	0,0263	0,1043	0,0089	0,2531	0,0729	0,1625
HAA <sub>s</sub>	1,04	1,00	1,10	1,03	1,01	1,03	1,03	1,01	1,00
Menos b	<u>0,00</u>	<u>0,01</u>	<u>0,00</u>	<u>0,03</u>	<u>0,10</u>	<u>0,01</u>	<u>0,25</u>	<u>0,07</u>	<u>0,16</u>
* HAA <sub>r</sub>	1,04	0,99	1,10	1,00	0,91	1,02	0,78	0,94	0,84

**Tabela 5. Cálculo da Concentração Padrão de Referência Modificada (HAA<sub>m</sub>) em mg/L para cada Ácido Haloacético em uma Mistura de Nove\*\* Reagentes**

Destes Reagentes	Impurezas destes Ácidos Haloacéticos								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	DBCAA	TBAA	DCBAA
	Concentrações (HAA <sub>i</sub> ) em mg/L								
MCAA			0,0009	0,0002		0,0004			
MBAA					0,0011	0,0018			
DCAA				0,0006	0,0003				
TCAA				0,0263					
BCAA		0,0046				0,0997			
DBAA		0,0024			0,0028		0,0037		
DBCAA		0,0002			0,0811	0,0245		0,1473	
TBAA		0,0006			0,0013	0,0710			
DCBAA	<u>0,0161</u>		<u>0,1220</u>	<u>0,0017</u>	<u>0,0090</u>	<u>0,0084</u>	<u>0,0053</u>		
A	0,0161	0,0078	0,1492	0,0019	0,0959	0,2161	0,0090	0,1473	
B	0,02	0,01	0,15	0,00	0,10	0,22	0,01	0,15	
HAA <sub>r</sub>	<u>1,04</u>	<u>0,99</u>	<u>1,10</u>	<u>1,00</u>	<u>0,91</u>	<u>1,02</u>	<u>0,78</u>	<u>0,94</u>	<u>0,84</u>
* HAA <sub>m</sub>	1,06	1,00	1,25	1,00	1,01	1,24	0,79	1,09	0,84

**Tabela 6. Percentagem de Cada Ácido Haloacético em Cada Reagente**

Compo- nentes dos Ácidos Haloacé- ticos	Reagente								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	DBCAA	TBAA	DCBAA
MCAA	<u>100*</u>								1.6
MBAA		<u>99</u>							
DCAA			<u>100</u>	2.6					12.2
TCAA				<u>97.1</u>					
BCAA					<u>90.1</u>		7.9		0.9
DBAA					9.9	<u>99</u>	2.3	7	0.8
DBCAA							<u>75.7</u>		0.5
TBAA							14.3	<u>93.1</u>	
DCBAA									<u>84</u>

\*\* valores sublinhados representam a pureza percentual de cada reagente no que diz respeito a seu principal ácido haloacético.

**Tabela 7. Tempo de Retenção na Cromatografia Gasosa e Recuperação dos Ácidos Haloacéticos por Extração/Esterificação**

Composto	Tempo de Retenção* Min.	Média ± Desvio Padrão da % de Recuperação
MCAA	8.11	52 ± 9
MBAA	11.34	57 ± 7
DCAA	11.96	80 ± 6
TCAA	15.06	98 ± 6
BCAA	16.92	92 ± 8
DBAA	20.55	97 ± 9
DBCAA	23.45	94 ± 32
TBAA	26.50	79 ± 39
DCBAA	19.82	105 ± 23

\* Veja Tabela 1 para condições da cromatografia gasosa.

**Tabela 8. Recuperação de Ácidos Haloacéticos pelo Método TOX\***

HAA	HAA Medido como TOX em mg/L como Cl <sup>-</sup> em 3 Replicatas			Ave ± S.D.	Conc. Presente de HAA em mg/L como Cl <sup>-</sup>	% de Recuperação
MCAA	313	293	223	276 ± 74	320	86
MBAA	350	294	286	310 ± 34	310	100
DCAA	264	252	232	249 ± 16	272	91
TCAA	249	255	223	242 ± 17	288	84
BCAA	278	295	292	288 ± 9	300	96
DBAA	362	308	307	325 ± 31	336	96
DBCAA	265	286	246	266 ± 20	344	77
TBAA	265	274	290	276 ± 12	344	80
DCBAA	261	264	238	254 ± 14	286	88
MCAA	64	33	28	41 ± 19	64	64
MBAA	46	53	66	55 ± 10	62	88
DCAA	88	48	65	67 ± 20	81	82
TCAA	48	51	41	46 ± 5	58	81
BCAA	68	68	85	73 ± 12	86	84
DBAA	62	68	58	62 ± 5	67	92
DBCAA	55	54	-	54 ± 0.7	68	79
TBAA	56	54	70	60 ± 9	69	86
DCBAA	62	53	60	58 ± 4.7	67	86

S.D. = Desvio Padrão

Recuperação média para concentração elevada = 88%

Recuperação média para concentração baixa = 82%

Recuperação média total = 85%

\* Haletos orgânicos totais (EPA/EMSL Método 450.1).

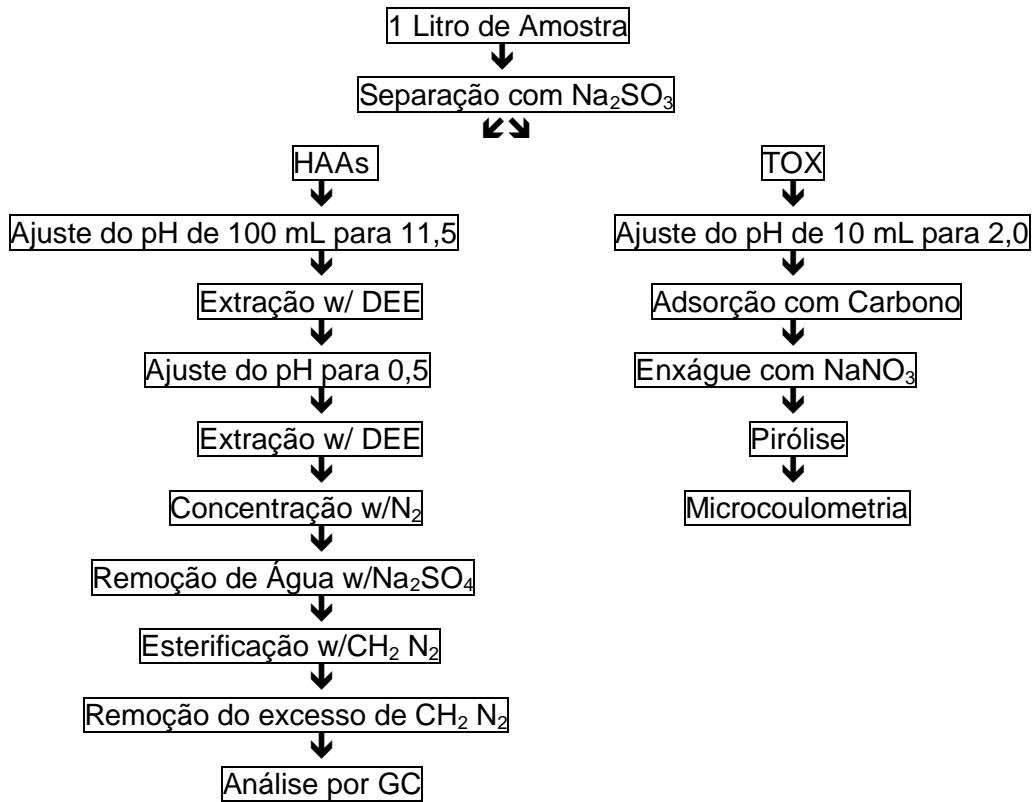


Figura 1: Análise de Ácido Haloacético e Halogênio Orgânico Total

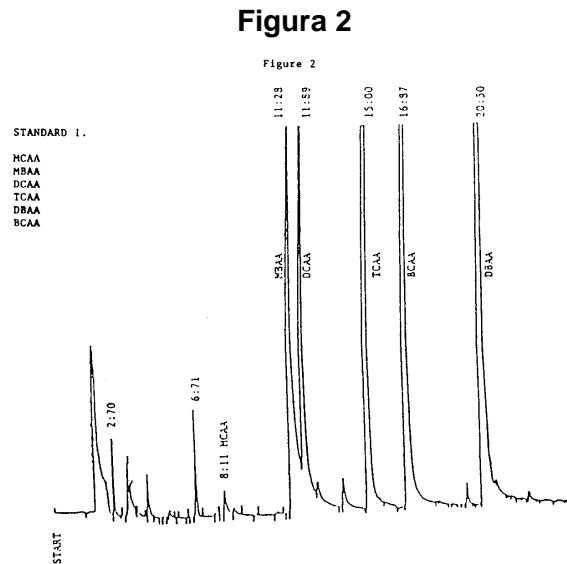


Figure 3

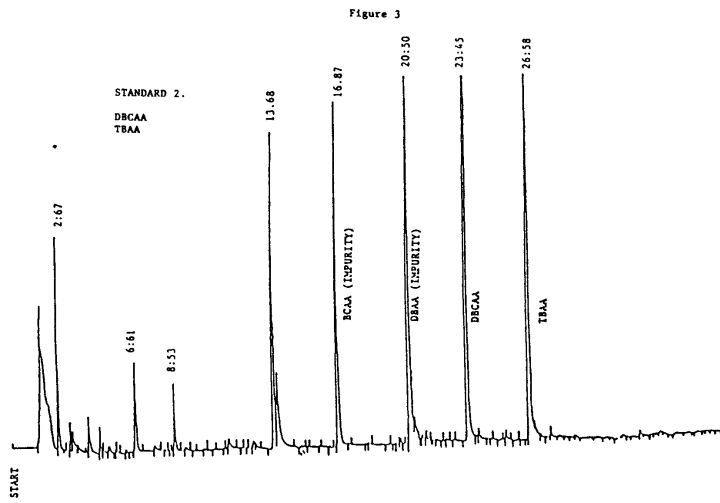


Figure 4

