

**Falsos Resultados das Análises de Trihalometanos
nas Águas de Piscinas por Cromatografia Gasosa
devido à Elevadas Temperaturas.**

Karl Cammann and Karl Hübner*

Chair for Analytical Chemistry, University of Münster, Wilhelm Klemm Strasse 8, W-4400 Münster
(Germany)

(Recebido em 30 de Março ,1993)

ABSTRACT

A aplicação do método de cromatografia gasosa para a determinação de trihalometanos (THMs) é descrita para água de piscina. Como resultado da cloração, esta água contém, além de THMs, muitos outros compostos halogenados. Entre estes, os ácidos trihaloacéticos, que podem interferir na determinação de THMs por causa de sua descarboxilação. Esta interferência foi investigada em diferentes temperaturas com amostras reais de água de piscina. Demonstrou-se que este problema ocorre à temperaturas inferiores a 40°C e pode ser evitada com a temperatura de headspace sendo igual ou inferior a 33°C.

INTRODUÇÃO

A Cromatografia gasosa (HS-GC) é um método aplicado na determinação de compostos voláteis presentes na água. Desde 1991 a HS-GC tem sido o método padrão para análises de hidrocarbonetos halogenados voláteis (VHCs) da água na Alemanha [1]. Esta metodologia é mais rápida, se comparada com a extração líquido-líquido. Por causa da equação de Clausius-Clapeyron, a maioria das aplicações recomendam uma temperatura de 60-80°C, para se alcançar uma boa sensibilidade. Temperaturas superiores devem ser evitadas para manter baixa a alíquota de água vaporizada que entra na coluna (a água pode destruir a fase estacionária de colunas não-polares).

*Autor Correspondente.

A aplicação deste método para amostras de água de piscinas pode acarretar falsos resultados na determinação de triclorometano, que é normalmente o VHC de maior interesse na água de piscina clorada [2]. Além dos trihalometanos (THMs, incluindo tricloro-, bromodiclono-, dibromocloro-, e tribromometano), que são os mais discutidos produtos da cloração da água, mais de 100 outros compostos halogenados foram identificados [3]. As espécies brominadas são uma consequência da concentração de íons brometo na água utilizada [4]. Um tipo desta espécie são os ácidos trihaloacéticos (THAs), principalmente o ácido tricloroacético (TCA) [5,6]. O TCA pode sofrer descarboxilação, gerando triclorometano e dióxido de carbono a altas temperaturas. Este fato é empregado na determinação de TCA em urina através da manutenção da amostra de urina a 90°C, por, por exemplo, 90 minutos, seguido de uma análise HS para quantificar o triclorometano formado, que pode ser utilizado para se determinar a concentração de TCA na urina [7,8]. Temperaturas superiores às quais o TCA inicia sua descarboxilação não foram descritas. A descarboxilação, que tem início à baixas temperaturas, pode gerar problemas na determinação do THM.

Este trabalho relata a influência da temperatura na descarboxilação do TCA, além de reportar a máxima temperatura que pode ser aplicada para análise na determinação de

triclorometano na água de piscina sem interferências decorrentes da formação de triclorometano a partir do TCA. As concentrações encontradas de diferentes THMs e THAs serão fornecidas.

EXPERIMENTO

A dependência existente entre a área do THM no cromatograma e a temperatura de análise foi investigada através da medida de três diferentes temperaturas (33, 40 e 60°C) e diferentes tempos de permanência nestas temperaturas. Os resultados foram comparados com um padrão de THM em meio aquoso à 60°C.

Instrumentação

O cromatógrafo a gás (5890 série II) e o HS sampler (19395 A) são da marca Hewlett Packard. A pressão anterior ao injetor foi fixada em 1,1 bar, o volume de amostra foi de 1 mL e o tempo de injeção de 15 s. Os reservatórios tinham um volume de 13 mL, contendo 2 mL de amostra, sendo cobertos com butylgum septa revestidos com PTFE. A temperatura de injeção era de 250°C. A coluna era a SE 52 (50m X 0.32 mm I.D.; espessura do filme: 0.25 µm). A programação da temperatura era 11 min. a 40°C, 8°C/min até 80°C. A detecção era realizada através de um detector de captura de elétrons a 320°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as áreas encontradas do triclorometano no cromatograma para as três temperaturas e os diferentes tempos de equilíbrio. Nota-se que à 60°C a área aumenta continuamente. A menor variação foi à 40°C, considerando que à 33°C a área se manteve constante por várias horas. Temperaturas inferiores a 33°C não são praticadas por causa da dificuldade de mantê-las constante (no verão, a temperatura interna dos laboratórios é elevada). O aumento nas áreas à altas temperaturas não foi considerada uma consequência da demora para se alcançar o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida. Isto é mostrado na figura 2, onde a área do triclorometano num padrão de THM em água destilada é plotado contra o tempo de equilíbrio à 60°C. A Figura 2 mostra que o estado de equilíbrio numa matriz aquosa é alcançada após 60 minutos ou até 30 minutos. Há a possibilidade de formação adicional de triclorometano na amostra durante o tempo de equilíbrio; uma vez que o cloro foi reduzido pelo tiosulfato de sódio no momento da amostragem, a formação de triclorometano pelo cloro não deve ser descartada.

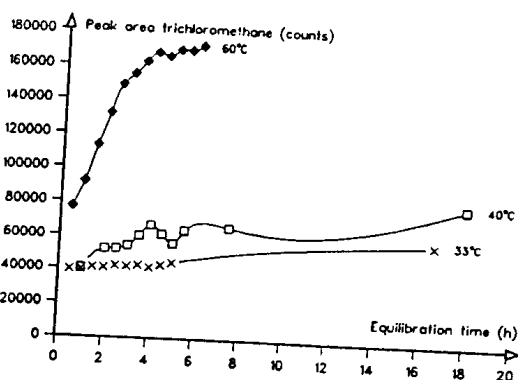


Fig. 1. Influence of HS temperature and equilibration time on the additional formation of trichloromethane in a swimming pool water sample.

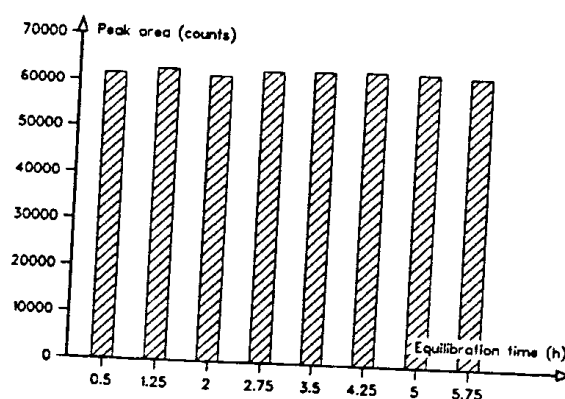


Fig. 2. Influence of the equilibration time at 60°C on the peak area of trichloromethane in an aqueous standard.

Deste modo, a presença de TCA na amostra era a razão para a formação de triclorometano. Temperaturas de 40 e 60°C parecem facilitar a descarboxilação do TCA, gerando triclorometano. A Figura 3 mostra a taxa de descarboxilação do TCA em quatro diferentes temperaturas e vários tempos de permanência nestas temperaturas. Este experimento foi conduzido com um padrão de TCA contendo 142 µg/L TCA. Assim, 104 µg/L de triclorometano pode representar 100% de descarboxilação. A 70 e 90°C, após 1 ou 2 horas de descarboxilação, taxas de 80% (90°C) ou superiores 10% (70°C), respectivamente, foram encontradas. Mais do que 10% pode representar décimos de µg/L adicionais de triclorometano no caso de centenas de µg/L de TCA. Isto pode gerar maiores aumentos, que conseqüentemente acarretarão falsos resultados na determinação de triclorometano. Um estudo a 60°C é necessário, mas a Figura 1 mostra que a contribuição do TCA para a formação de triclorometano não pode ser negligenciada (a 60°C). À 50 e 40°C o aumento na área ainda era mensurável, mas não era muito elevada. Assim, o erro poderia ser pequeno mas não descartado, dependendo da concentração de TCA. Não houve influência na área do triclorometano à 30°C por 48 horas.

A Figura 4 mostra os resultados relativos ao bromodiclorometano presente na mesma amostra de água de piscina. Novamente foi detectado um aumento na área à 60°C, o que não ocorreu à 40°C ou 33°C. O aumento à 60°C indicou a presença de ácido bromodicloroacético na amostra.

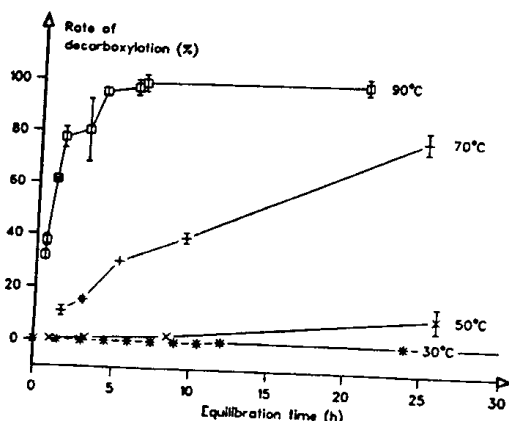


Fig. 3. Influence of temperature and dwell time on the decarboxylation rate of TCA.

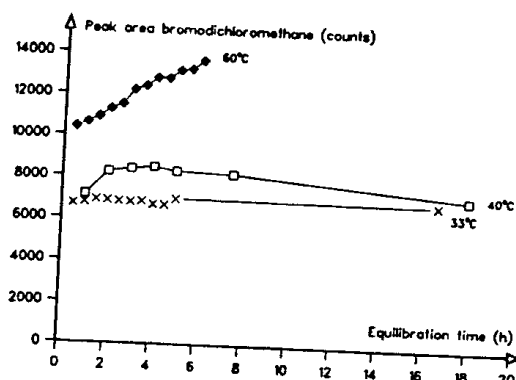


Fig. 4. Influence of HS temperature and equilibration time on the additional formation of bromodichloromethane in a swimming pool water sample.

As áreas relativas aos outros trihalometanos, dibromocloro- e tribromometano, não demonstraram dependência com a temperatura, o que pode ser causado pela falta de THAs correspondentes ou porque suas descarboxilações só ocorrem à temperaturas elevadas.

Concentrações Medidas

Aplicando-se a temperatura de 33°C, a concentração de THMs foi medida através de calibração externa em água destilada. O tempo de equilíbrio foi de 90 min, com uma pressão ajustada para 1,1 bar e volume de amostra de 2 mL em reservatórios de 10-mL. Para a determinação de THAs, outros reservatórios com as mesmas amostras foram mantidos a 90°C por 6,5 h (de acordo com a Figura 3, períodos de tempo menores do que este não alcançam 100% de descarboxilação) e posteriormente analisados da mesma maneira que as amostras citadas anteriormente. O resultado para as amostras não tratadas à 90°C foram subtraídos das demais, fornecendo a quantidade de THM formado pela descarboxilação do THA. Estas concentrações podem ser transformadas nas concentrações originais de THA das amostras. A Tabela 1 mostra os resultados para quatro THMs, TCA, ácido bromodichloroacético e ácido dibromocloroacético. A concentração de tribromometano não modificou após o tratamento à 90°C e assim não

houve quantificação de ácido tribromoacético. Uma relação superior à 90°C por 6,5 horas não aumentou a área no cromatograma, e por essa razão, pode-se assumir que para todos os THAs a descarboxilação estava completa após 6,5 horas, uma vez que não foram analisados com detalhes para outros THAs (não relacionados com TCA).

TABELA 1
CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DE THMs E THAs EM TRÊS DIFERENTES PISCINAS DE DOIS CLUBES FECHADOS (PISCINAS FECHADAS) DA ALEMANHA.

	Concentração ($\mu\text{g/L}$)		
	Clube I (swimmers' pool)	Clube I (jumpers' pool)	Clube II (swimmers' pool)
Triclorometano	22.4 \pm 2.64	26.5 \pm 3.18	21.4 \pm 2.52
Bromodiclorometano	2.60 \pm 0.89	2.90 \pm 1.01	2.28 \pm 0.77
Dibromoclorometano	0.40 \pm 0.09	0.36 \pm 0.08	0.50 \pm 0.12
Tribromometano	0.06 \pm 0.01	0.18 \pm 0.04	0.35 \pm 0.09
Ácido Tricloroacético	199 \pm 45.9	175 \pm 37.1	245 \pm 43.9
Ácido Bromodicloroacético	1.59 \pm 3.04	0.85 \pm 3.04	1.05 \pm 2.49
Ácido Dibromocloroacético	0.47 \pm 0.34	0.08 \pm 0.23	0.06 \pm 0.31

As concentrações de THMs são típicas de água clorada que contém pequena quantidade de íons brometo. Nas piscinas analisadas, as concentrações encontradas foram inferiores a 0,1 mg/L. O triclorometano é o principal THM, uma vez que a concentração dos demais THMs diminui com o aumento de átomos de bromo por molécula. Os THAs têm o mesmo comportamento, sendo o ácido tricloroacético o representante dominante deste grupo. Os elevados índices de confiança para os resultados de THAs do desvio padrão dos resultados após manutenção das amostras à 90°C, foram um pouco elevados ($n = 3$). Os níveis de confiança dos THAs foram obtidos pela adição das medidas antes e após o tratamento à 90°C, fazendo-os também elevados.

CONCLUSÕES

Uma vez que a presença de TCA nas águas das piscinas parece ser fato comum, a determinação de triclorometano (e também dos outros VHCs, por exemplo tricloroetano) pela cromatografia gasosa (HS-GC) pode ser empregada utilizando a temperatura de 33°C ou inferior, com o objetivo de se evitar uma interferência acarretada pela formação adicional de THM. Este trabalho considera o método seguro e rápido, se comparado com o métodos de extração líquido-líquido. Elevadas temperaturas podem acarretar falsos resultados e interpretações erradas.

Mantendo-se parte da amostra à 90°C por no mínimo 6,5 horas, a quantidade total de THM após a descarboxilação do THA correspondente pode ser medida. Subtraindo-se os resultados obtidos nas amostras sem tratamento dos obtidos das amostras que foram expostas ao tratamento obtém-se as quantidades de THAs presentes nas amostras de água.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela German Ministry for Research and Technology, que investiu nos Projetos 325-4007-07 INR-223 e 325-4007-07 INR-245.

REFERÊNCIAS

1. Analyses in Water, Waste Water and Sewage Sludge, DEV (German Standardized Methods), 1991, prescription, 38407 part 5.
2. G. Aggazzotti, G. Fantuzzi, P.L. Tartoni and G. Predieri, Arch. Environ. Health, 45 (1990) 175-179.
3. M.P. Italia and P.C.Uden, J. Chromatogr., 449 (1988) 326-330.
4. B. Gabell, Master Thesis, University of Bremen, Germany, 1980.
5. M. Clemens and H.F. Schöler, Zentralblatt Hygiene, 193 (1992) 91-98.
6. T. Kemmei, N. Takayanagi, Y. Iyama, N. Saito, M. Komori and K. Kitakado, Toyamaken Eisei Kenkyusho Neup, 14 (1990) 202-204.
7. V. Senft, J. Chromatogr., 337 (1985) 126-130.
8. J.M. Christensen, K. Rasmussen and B. Köppen, J. Chromatogr., 442 (1988) 317-323.