



Monitorização da presença de hidrocarbonetos halogenados aromáticos policíclicos, resultantes dos processos de desinfeção de águas

Sílvia S. José¹, Alexandra M. M. Antunes², Ana Sofia Cardoso¹,
Luísa Jordão¹

silvia.jose@insa.min-saude.pt

(1) Departamento de Saúde Ambiental, INSA.

(2) Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.

Introdução

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) são um dos principais grupos de contaminantes persistentes na água, sendo classificados como mutagénicos e cancerígenos para o Homem pela Organização Mundial de Saúde.

Diversos estudos científicos demonstram que os processos de desinfeção de águas contaminadas com HAPs podem promover formação de derivados clorados ou bromados destes compostos, consoante o agente de desinfeção usado (1,2,3). Estes derivados halogenados, de uma forma geral, apresentam uma toxicidade superior à do composto que lhe deu origem (4).

A contaminação de águas superficiais com HAPs pode resultar de descargas de efluentes industriais e urbanos e/ou da deposição de compostos existentes na atmosfera. No último caso embora os HAPs possam ter origem em gases de exaustão automóvel ou outras fontes de poluição, a principal fonte são os compostos libertados durante os incêndios (5).

O interesse pelo estudo destes poluentes ambientais reside no facto de estar demonstrada a sua capacidade de causar graves problemas de saúde após longos períodos de exposição, destacando-se o aumento da incidência de vários tipos de cancro como o da pele, pulmão, bexiga e estômago (6,7).

Objetivo

Este trabalho teve como objetivo monitorizar a presença de derivados clorados e bromados do Pireno (Pir) e do Benzo(a)antraceno (BaA) na água.

Materiais e métodos

Derivados halogenados de HAPs: os derivados clorados do Pir e BaA foram obtidos como descrito abaixo. O derivado bromado do pireno foi obtido comercialmente.

Síntese e caracterização de derivados clorados de HAPs: os compostos halogenados foram sintetizados como descrito anteriormente para alguns compostos aromáticos (8). Resumidamente, promoveu-se a substituição eletrofílica de um átomo de hidrogénio por um halogéneo (cloro ou bromo) no anel aromático, na presença de dimetilformamida (DMF), em atmosfera de azoto. O composto foi purificado por cromatografia em coluna com fase estacionária de sílica gel 70-230 mesh) e uma fase móvel (n-hexano) seguida de cromatografia preparativa em camada fina (sílica gel, 0,5 mm, 60F, 254 nm). O composto purificado foi identificado por ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono (¹³C-RMN) e protão (¹H-RMN).

Quantificação de derivados halogenados: as amostras foram preparadas por uma técnica de micro-extração em fase sólida (SPME), utilizando como fase estacionária uma fibra de revestimento polar de polidimetilsiloxano (PDMS). Para a extração dos compostos, foi utilizado um volume de amostra de 15 mL, com tempo de extração de 50 min a uma temperatura de 70 °C. A quantificação foi efetuada num cromatografo gasoso acoplado a um detetor de massa (GC-MS), sendo a fase estacionária uma coluna Factor Four VF-5 ms (0,25 µm; L (m) 30xID (mm) 0,25xOD (mm) 0,39) percorrida por um fluxo de 1mL/min de Hélio. A desorção dos analitos foi através da injeção a fibra no injetor do cromatografo a 280 °C, durante 7 min. As condições da corrida cromatográfica foram as seguintes relativamente ao gradiente térmico da coluna, foi de 80 °C - 220 °C (20 °C/min, 2 min); 220 °C-300 °C (5 °C/min, 4 min), perfazendo um tempo total de corrida de 30 min. A identificação dos compostos foi feita através dos cromatogramas e respetivos espetros de massas.

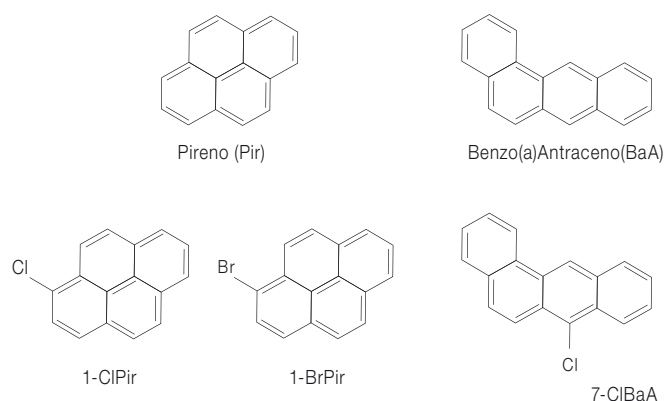
Validação do método: os parâmetros analíticos de selectividade, linearidade, exactidão e precisão, bem como, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados de forma a validar o método de quantificação.

Simulação da formação de derivados halogenados HAPs: para simular as condições de desinfeção por cloragem ou bromagem utilizou-se o procedimento seguinte: a uma solução aquosa de concentração conhecida em pireno e BaA foi adicionado hipoclorito de sódio (NaOCl) para a reação de cloragem, e o hipoclorito de sódio (NaOCl) e brometo de potássio (KBr) para a reação de bromagem. O sistema reacional foi mantido em agitação durante 3 h a pH ácido. Decorrido este tempo a solução foi neutralizada com sulfito de sódio. Posteriormente as amostras foram processadas, utilizando o procedimento anteriormente otimizado para a determinação destes compostos em amostras de água.

_Resultados e discussão

Os compostos parentais (pireno e benzo(a)antraceno) e os seus derivados apresentados na **figura 1** foram utilizados neste estudo.

Figura 1: Estruturas do Pir, 1-ClPir, 1-BrPir, BaA e 7-ClBaA.



Uma vez que a presença destes compostos nas águas está documentada e representa um perigo para a saúde pública é premente desenvolver um método para monitorizar a sua presença nestas amostras ambientais. O primeiro passo deste trabalho consistiu no desenvolvimento e validação dum método para este efeito.

Inicialmente efetuou-se a síntese dos derivados halogenados dos compostos Pireno e Benzo(a)antraceno. No entanto, ainda que tenha sido possível sintetizar todos os derivados, no decurso do processo de separação e purificação os compostos bromados degradaram-se, possivelmente devido à sua elevada reatividade. Por esta razão o único derivado bromado incluído no estudo foi o 1-BrPir por estar disponível comercialmente.

Posteriormente foi desenvolvida e otimizada uma metodologia para quantificação destes compostos, em amostras de água, através da técnica de cromatografia gasosa (GC) com detetor de espectrometria de massa. As condições de preparação da amostra, através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), foram optimizadas. O estudo realizado permitiu seleccionar o tempo 50 mim e a temperatura 70 °C como as melhores condições de extracção, e 280 °C e 7min no injetor como melhores condições de dessorção.

Como resultado da otimização foi definido um método cujos parâmetros são apresentados na **figura 2A**. Este método permite separação e identificar 5 compostos distintos numa única corrida cromatográfica. Na **figura 2B** é apresentado um cromatograma representativo dos resultados obtidos. A validação do método consistiu na avaliação dos parâmetros de selectividade, linearidade, exactidão e precisão numa gama de trabalho 0,025-0,22 µg/L, para todos os compostos. Os limiares analíticos (LD e LQ) foram também validados por forma a verificar que a gama de trabalho estava bem definida. Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros analíticos avaliados são apresentados na **figura 2A**.

A formação dos derivados clorados e bromado em soluções aquosas tratadas com o agente de desinfeção hipoclorito de sódio foi depois avaliada utilizando a o método cromatografico desenvolvido e validado. Foi verificada a formação dos derivados halogenados 1-ClPir e 7-ClPir por adição do desinfectante hipoclorito de sódio à solução que continha os HAPs Pir e BaA. No caso da reação da bromação a adição de KBr à solução contendo os HAPs e o hipoclorito de sódio, promoveu a formação do ácido hipobromoso, que potenciou a formação do derivado bromado, tal como aconteceu de modo análogo com o ácido hipocloroso formado na reação de cloragem (**figura 3**).

artigos breves_ n. 3

Figura 2: A) Condições optimizadas para metodologia de cromatografia gasosa; B) Cromatograma obtido no sistema de GC/MS, para uma solução mistura de pireno, 1-Clpireno, 1-Brpireno, benzo(a)antraceno, 7-Clbenzo(a)antraceno com a concentração de 0,22 µg/L⁻¹.

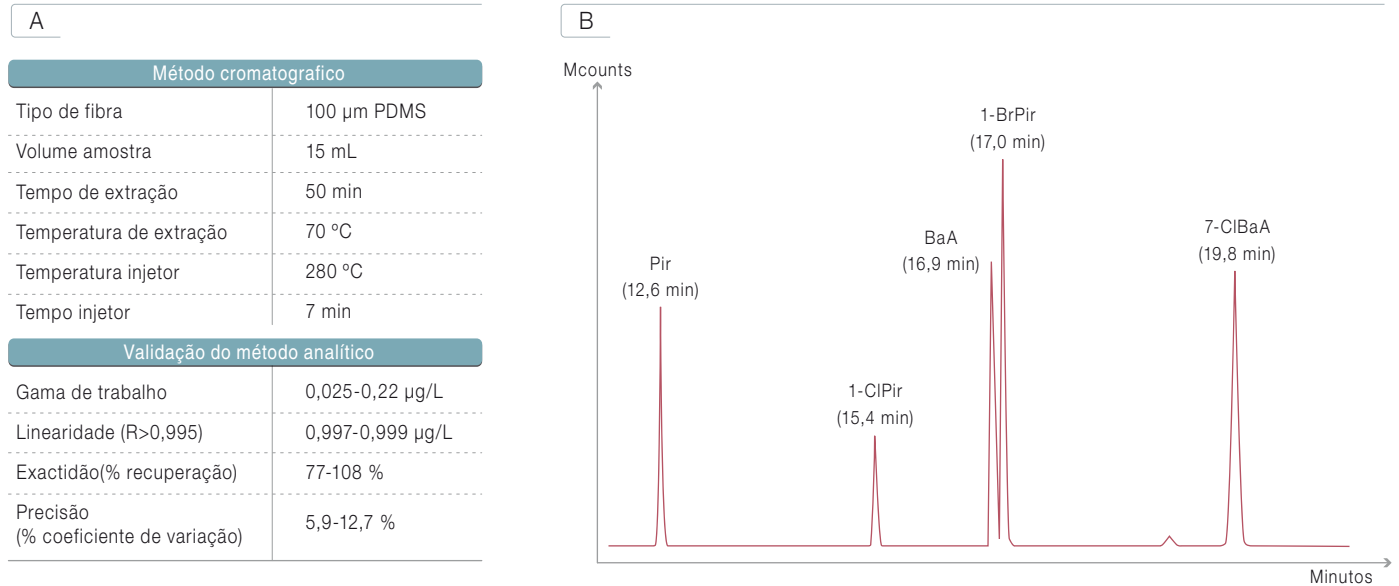
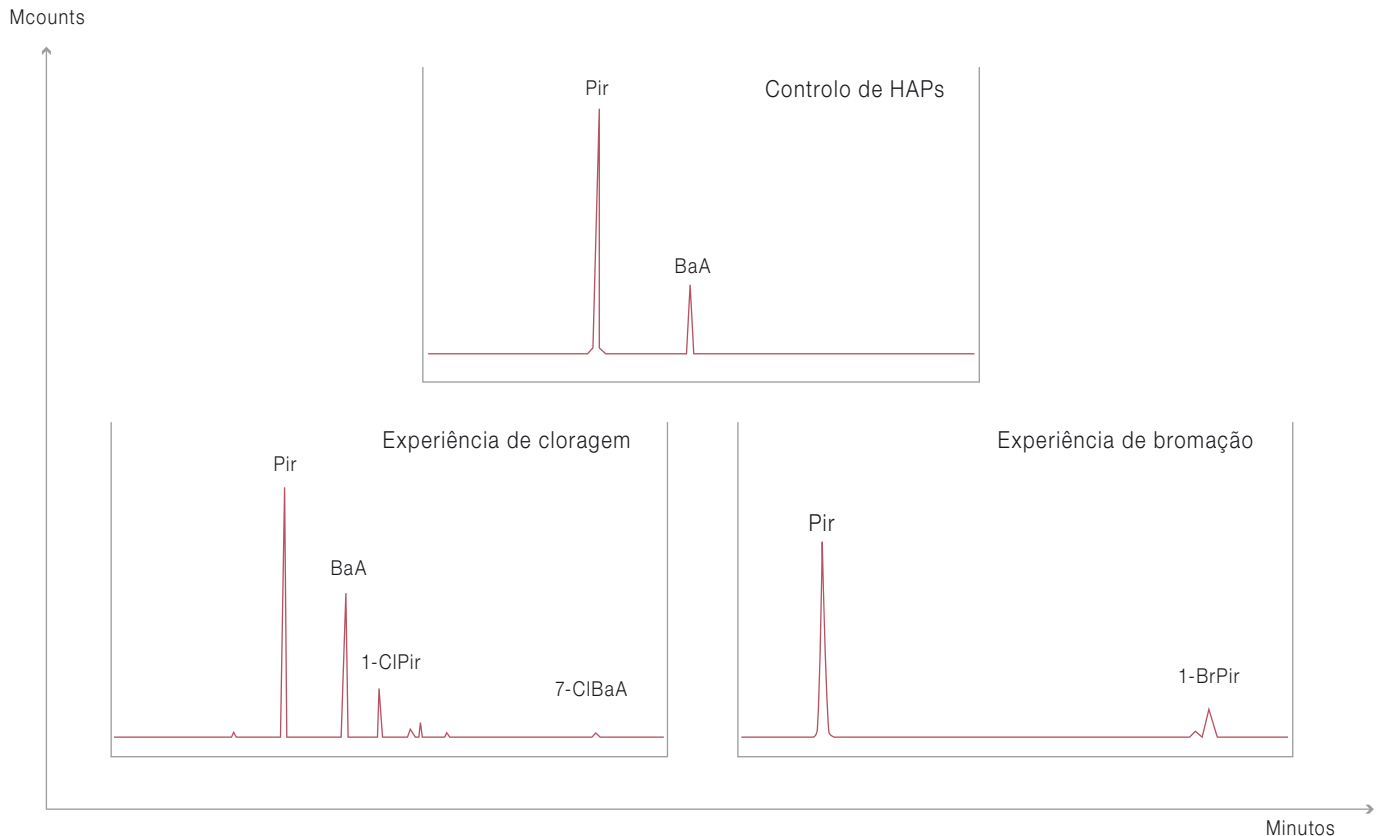


Figura 3: Cromatogramas referentes às experiências de cloragem e bromagem. Solução contendo os dois compostos parentais (Pir e BaA), Reação de cloragem e bromagem dos HAPs a 10 µg/L, 3h agitação, na presença de hipoclorito de sódio e brometo de potássio.



**artigos breves_ n. 3**

Este ensaio permitiu demonstrar simultaneamente a formação dos derivados halogenados em condições que mimetizam a desinfeção de águas e a capacidade do método desenvolvido para os quantificar.

Neste momento estamos a analisar amostras reais recolhidas em locais potencialmente contaminados com HAPs. Até ao momento a sua presença não foi detetada o que devido aos efeitos nocivos para a saúde constitui um bom indicador.

_ Conclusão

Em conclusão, os resultados obtidos para as experiências de cloragem e bromagem, confirmam a possível formação das espécies halogenadas em água após os processos de desinfeção e foi possível desenvolver e validar uma metodologia para a monitorização da presença de espécies halogenadas dos compostos Pir e BaA em amostras de águas reais.

Referências bibliográficas:

- (1) Oyler AR, Liukkonen RJ, Lukasewycz MK, et al. Implications of treating water containing polynuclear aromatic hydrocarbons with chlorine: a gas chromatographic-mass spectrometric study. *Environ Health Perspect.* 1982;46:73-86. [LINK](#)
- (2) Shiraiishi H, Pilkington NH, Otsuki A, et al. Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water. *Environ Sci Technol.* 1985;19(7):585-90.
- (3) Ohura T, Kamiya Y, Ikemori F, et al. Analysis of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air. In: Lopez Badilla G, Valdez B, Schorr M (eds). *Air Quality: New Perspective.* InTech, 2012, Chapter 15: 313-326. [LINK](#)
- (4) Pinto M, Rebola M, Louro H, et al. Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Drinking Water Disinfection: synthesis, formation under Aqueous Chlorination conditions and genotoxic effects. *Polycyclic Aromatic Compounds.* 2014; 34(4): 356-71.
- (5) Silva, JPSSG. Efeito dos fogos florestais sobre a presença de HAPs na água subterrânea e a hidrofobicidade do solo. [S.l.: s.n.], 2013. Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- (6) Wu B, Zhang Y, Zhang XX, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: Quantitative analysis based on published monitoring data. *Sci Total Environ.* 2011;410-411:112-8.
- (7) Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, et al. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ Health Perspect.* 2004;112(9):970-8. [LINK](#)
- (8) Mitchell RH, Lai Y-H, Williams RV. N-Bromosuccinimide-dimethylformamide: a mild, selective nuclear monobromination reagent for reactive aromatic compounds. *J Org Chem.* 1979; 44(25): 4733-35.