

CONTROLO DE PARÂMETROS ORGÂNICOS EM ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO

Vitor VALE CARDOSO⁽¹⁾ ; Maria Augusta CAVACO⁽²⁾

RESUMO

Este trabalho é uma abordagem dos métodos analíticos usados nos laboratórios da EPAL para o controlo dos parâmetros orgânicos em águas de consumo humano, dos limites definidos pela nova proposta de directiva comunitária em comparação com a legislação nacional em vigor, e dos novos parâmetros inseridos nessa proposta que ainda não são contemplados na análise de rotina. Pretende-se também dar uma ideia sobre o trabalho desenvolvido no sector de Química Orgânica dos Laboratórios Centrais da EPAL, assim como dos custos e do investimento em equipamento analítico necessários para instalar e manter em funcionamento um laboratório desta natureza.

Palavras-chave: Controlo de Qualidade, Compostos orgânicos, Valores paramétricos, Custos analíticos

⁽¹⁾ Chefe da Secção de Química Orgânica da Divisão dos Laboratórios da EPAL

⁽²⁾ Directora da Divisão dos Laboratórios da EPAL

1 - INTRODUÇÃO

Durante esta última década o aumento do conhecimento relativo à contaminação da água por substâncias orgânicas levou ao alargamento do número de compostos em estudo. Mais de 2000 contaminantes químicos de todos os tipos foram encontrados na água e cerca de 750 foram identificados na água de consumo. Destes, mais de 600 eram substâncias orgânicas, incluindo muitas que são farmacologicamente activas, algumas são reconhecidas como cancerígenas ou promotores cancerígenos, e outras mostraram ser mutagénicas. Existe uma razão para acreditar que estas 600 substâncias representam apenas uma pequena fracção da matéria orgânica total presente na água de consumo. A maior parte da fracção orgânica não caracterizada consiste em substâncias não-voláteis, cuja determinação representa um desafio analítico considerável.

Nestes últimos anos têm-se criado normas que regulamentam os limites de compostos orgânicos numa água para beber. Estas regulamentações surgem como consequência do conhecimento da presença e origem destes compostos na água, assim como, das investigações epidemiológicas e toxicológicas que confirmam o seu potencial risco para a saúde pública. A protecção da saúde pública por um lado, e o cumprimento da legislação por outro, obrigam a que as entidades distribuidoras de água para consumo humano, desenvolvam métodos analíticos capazes de quantificar estas substâncias.

Em Portugal, toda a entidade distribuidora de água tem que estar em conformidade com o DL74/90 de 7 de Março, o qual, define os critérios de qualidade da água consoante a sua origem, classifica os parâmetros de qualidade dos vários tipos de águas (G1, G2 e G3) segundo a frequência de amostragem e análise, define a frequência mínima de amostragem para cada tipo de água, define para cada parâmetro quais os método(s) analítico(s) de referência, e ainda os valores máximos recomendáveis (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA). Dada a importância para a saúde humana da água destinada ao consumo humano, a nível comunitário existem também normas de qualidade essenciais (Directiva 80/778/CEE) que devem ser respeitadas por todas as águas destinadas a esse fim. Deste modo, cada laboratório deve estar não só em conformidade com o DL74/90 como criar condições a nível laboratorial para cumprir as directivas comunitárias. No entanto, esta directiva comunitária já se encontra ultrapassada por não corresponder às actuais exigências de qualidade e de protecção da saúde pública e por não contemplar os progressos técnico-científicos dos últimos anos. Daí que a Comissão Europeia tenha apresentado em 19/12/1997 uma proposta de uma directiva (98/.../EC) que deverá substituir a que se encontra actualmente em vigor.

2 - CONTROLO ANALÍTICO NA SECÇÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA

Actualmente, o sector de Química Orgânica dos Laboratórios da EPAL integra um total de 5 profissionais:

- 1 Chefe de Serviço
- 2 Licenciados com formação específica nesta área
- 1 Técnico analista
- 1 Preparador de laboratório

Esta secção tem essencialmente como funções a análise dos parâmetros orgânicos definidos pelo DL74/90 e pelas normas comunitárias para a água de consumo humano. Actualmente, no nosso laboratório apenas se efectua, em rotina, a análise dos seguintes parâmetros:

- a) Fenóis
- b) Trihalometanos
- c) Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
- d) Cianetos (parâmetro inorgânico)

Os restantes parâmetros orgânicos são monitorizados em laboratórios exteriores devido à reestruturação do nosso laboratório. É o caso dos pesticidas organofosforados, triazínicos, organoclorados e organoestanhados, dos PCB, dos hidrocarbonetos dissolvidos e dos óleos e gorduras. Algumas destas análises encontram-se em fase de estudo no nosso sector de modo a serem implementadas posteriormente como rotina no nosso laboratório.

3 - PARÂMETROS A ANALISAR

3.1 - Fenóis

Os fenóis são analisados por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método da 4-aminoantipirina. O DL74/90 apresenta um valor máximo admissível para este parâmetro de 0,5 µg/l (índice de fenóis). Em virtude dos fenóis possuírem valores de toxicidade diferentes, a tendência será para surgirem valores individuais para cada fenol. Os fenóis são um dos parâmetros não contemplados na proposta para uma nova directiva.

3.2 - Trihalometanos

Os Trihalometanos são analisados por cromatografia gasosa com detector de captura electrónica, usando a técnica de “headspace” estático como método de extracção. Neste método são analisados os compostos indicados no quadro 1:

Quadro 1
Parâmetros controlados no laboratório central da EPAL

Trihalometanos	VMA (µg/l)
Clorofórmio	200
Bromodiclorometano	60
Dibromoclorometano	100
Bromofórmio	100
Outros Haletos de alquilo	
Tricloroetileno	70
Tetracloroetileno	40
Tetracloroeto de carbono	12

O VMA estabelecido para o tetracloreto de carbono está de acordo com o disposto na directiva 80/778/CEE e no DL74/90 de 7 de Março (anexo XXIX). O VMA estabelecido para os trihalometanos, tricloroetileno e para o tetracloroetileno está de acordo com os valores apresentados pela OMS.

De acordo com a proposta para uma nova directiva da CE a água destinada a consumo humano deve satisfazer os seguintes requisitos mínimos (Quadro 2):

Quadro 2
Proposta da nova Directiva comunitária

Nova proposta	VMA ($\mu\text{g/l}$)
Trihalometanos: Clorofórmio Bromodichlorometano Dibromoclorometano Bromofórmio	100 (*)
Outros haletos de alquilo: Tricloroetileno e Tetracloroetileno Cloro de vinilo 1,2-dicloroetano	10 (**) 0,50 3

(*) Soma das concentrações dos compostos especificados. Este valor deverá ser exigido pelo menos dez anos após a entrada em vigor da nova directiva. No início, embora não seja exigido aos Estados Membros da CE o cumprimento do VMA para este tipo de compostos, eles deverão apresentar uma concentração o mais baixo possível, sem comprometer a desinfectação das águas. Cinco anos após esta data o valor exigido para a soma das concentrações de THM será de 150 $\mu\text{g/l}$.

(**) Soma das concentrações de tricloroetileno e de tetracloroetileno

Pela análise do quadro 2 verifica-se que os valores paramétricos exigidos são mais apertados, ao mesmo tempo que é exigida a análise de dois novos parâmetros: cloro de vinilo e 1,2-dicloroetano.

3.3 - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) são analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência, após extracção líquido-líquido com diclorometano. Os HAP analisados estão apresentados no quadro 3:

Quadro 3
Parâmetros controlados no laboratório central da EPAL

HAP	VMA (µg/l)
Benzo[a]pireno	0,2 (*)
Fluoranteno	
Benzo[b]fluoranteno	
Benzo[k]fluoranteno	
Benzo[ghi]perileno	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	

(*) De acordo com o DL74/90 de 7 de Março o valor do VMA dos compostos especificados neste quadro diz respeito à soma das suas concentrações. A concentração do Benzo[a]pireno não deve ser superior a 0,01 µg/l.

A nova proposta de directiva da CE obriga apenas à análise de cinco destes HAP, tendo sido excluído o Fluoranteno. O quadro seguinte pretende demonstrar essas alterações:

Quadro 4
Proposta da nova Directiva comunitária

Nova Proposta	VMA (µg/l)
Benzo[a]pireno	0,010
Benzo[b]fluoranteno	0,1 (**)
Benzo[k]fluoranteno	
Benzo[ghi]perileno	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	

(**) Este valor diz respeito à soma das concentrações dos compostos especificados.

3.4 - Pesticidas

Devido à grande variedade de grupos funcionais nestes compostos a sua análise por cromatografia gasosa obriga ao uso de diversos detectores selectivos (Detector de captura electrónica, detector de azoto e fósforo). De acordo com o DL74/90 de 7 de Março, as normas de qualidade a cumprir para as águas de consumo são as seguintes (Quadro 5):

Quadro 5
Parâmetros controlados no laboratório central da EPAL

Pesticidas	VMA (µg/l)
Por substância individualizada	0,1
Total	0,5

Os únicos pesticidas não abrangidos por estas normas são os que se encontram referenciados no quadro 6:

Quadro 6
Parâmetros controlados no laboratório central da EPAL

Pesticidas (Anexo XXIX)	VMA
Hexaclorociclohexano (HCH)	100 ng/l
DDT (total)	25 µg/l
Aldrina, dialdrina, endrina e isodrina	30 ng/l (*)
Hexaclorobenzeno (HCB)	0,03 µg/l
Hexaclorobutadieno (HCBD)	0,1 µg/l

(*) Soma das concentrações dos pesticidas especificados. A endrina tem um VMA de 5 ng/l.

Na nova proposta de directiva a análise de pesticidas abrange os seguintes grupos de compostos: insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, algicidas e rodenticidas orgânicos, assim como os seus principais metabolitos e produtos de degradação. Os pesticidas só devem ser analisados em águas provenientes de zonas de agricultura intensiva. Os valores limites propostos para as águas de consumo encontram-se discriminados no quadro 7:

Quadro 7
Proposta da nova Directiva comunitária

Nova Proposta	VMA (µg/l)
Pesticidas	0,10 (*)
Pesticidas - total	0,50 (**)

(*) Este valor paramétrico é aplicado a cada pesticida que seja detectado e quantificado durante o processo analítico. No caso da aldrina, dieldrina, heptacloro e heptacloro epóxido o valor paramétrico é de 0,030 µg/l.

(**) Soma de todos os pesticidas individuais detectados e quantificados no processo de monitorização.

3.5 - Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados; óleos e gorduras

A análise destes parâmetros é efectuada por espectrofotometria de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Segundo o DL74/90 o VMA exigido para estes parâmetros é de 10 µg/l. Este parâmetro não é referido na proposta de directiva da CE.

3.6 - Outros parâmetros

Para além dos parâmetros atrás referidos a proposta existente para a nova directiva da CE obriga ao controlo por parte dos Estados membros duma nova série de parâmetros orgânicos, como se pode observar no quadro 8 a seguir indicado:

Quadro 8
Proposta da nova Directiva comunitária

Novos Parâmetros	VMA ($\mu\text{g/l}$)
Acrilamida	0,25
Epicloridrina	0,5

4 - MÉTODOS EM FASE DE ESTUDO

De forma a cumprir a evolução das directivas comunitárias o sector de Química Orgânica apresenta vários métodos em fase de estudo:

- Análise qualitativa e quantitativa dos fenóis e derivados fenólicos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, após extracção líquido-líquido e concentração no Kuderna-Danish.
- Implementação da técnica de análise quantitativa de pesticidas organoclorados e de PCBs por cromatografia gasosa com detector de captura electrónica.
- Implementação da análise da acrilamida e dos pesticidas carbamatos por HPLC usando o detector de díodos.
- Implementação do sistema de extracção em fase sólida automatizado para a análise de HAP, pesticidas organofosforados, triazínicos e organoclorados e de PCB.
- Implementação do sistema de microextracção em fase sólida para a análise de pesticidas organofosforados, triazínicos e organoclorados e de clorofenóis.
- Implementação da análise qualitativa e quantitativa do benzeno, xileno e derivados clorados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, após concentração por CLSA ("closed loop stripping analysis").
- Uso da espectrometria de massa como técnica de recurso (GC-MS) para a identificação de compostos desconhecidos que surjam nas amostras em análise.

5 - CUSTOS DO CONTROLO ANALÍTICO

O Controlo de Qualidade da água no sistema da EPAL tem como objectivo primordial garantir aos consumidores o fornecimento duma água de qualidade que cumpra a

legislação nacional e comunitária. Isso obriga ao dispêndio duma verba significativa por parte dos laboratórios de controlo na compra de equipamentos bastante sofisticados, na sua manutenção e reparação, e na aquisição de materiais e reagentes utilizados nos diversos métodos analíticos.

As figuras seguintes permitem observar o número de análises realizadas, assim como os investimentos e custos de exploração do sector de Química Orgânica nos anos de 1996 e 1997:

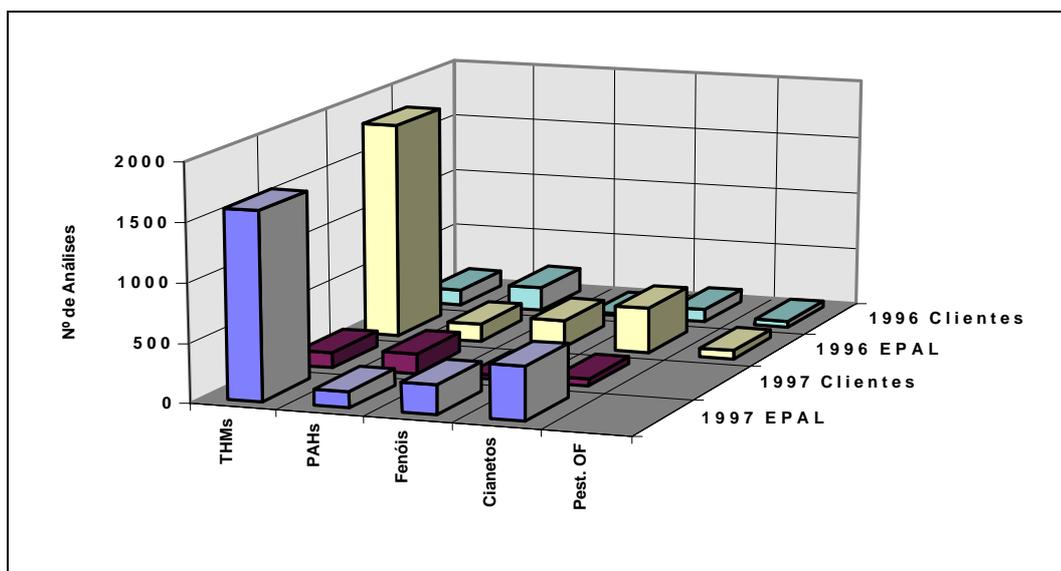


Figura 1 - Nº de Análises efectuadas no sector de Química Orgânica para amostras da EPAL e para clientes em 1996-97

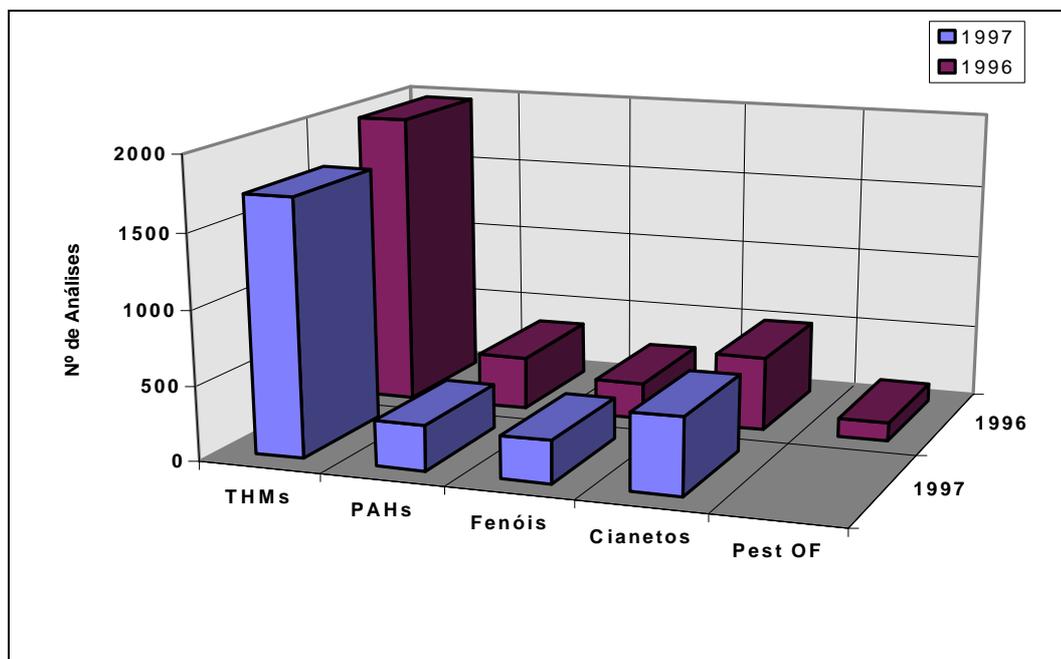


Figura 2 - Nº de análises totais realizadas no sector de Química Orgânica em 1996-97

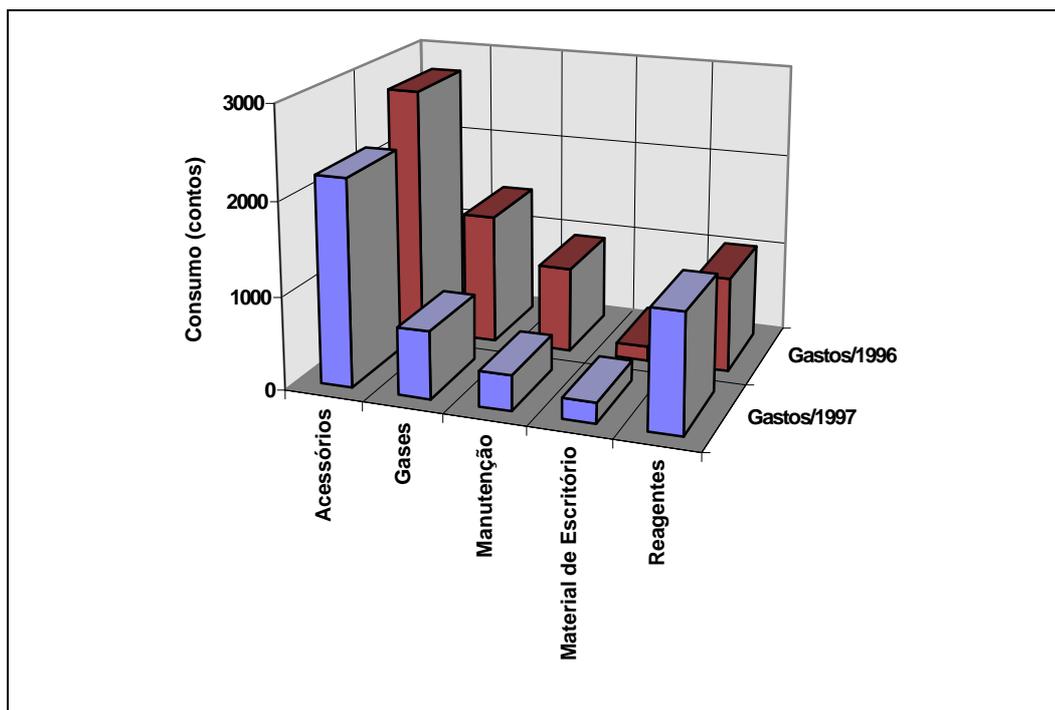


Figura 3 - Custos de exploração

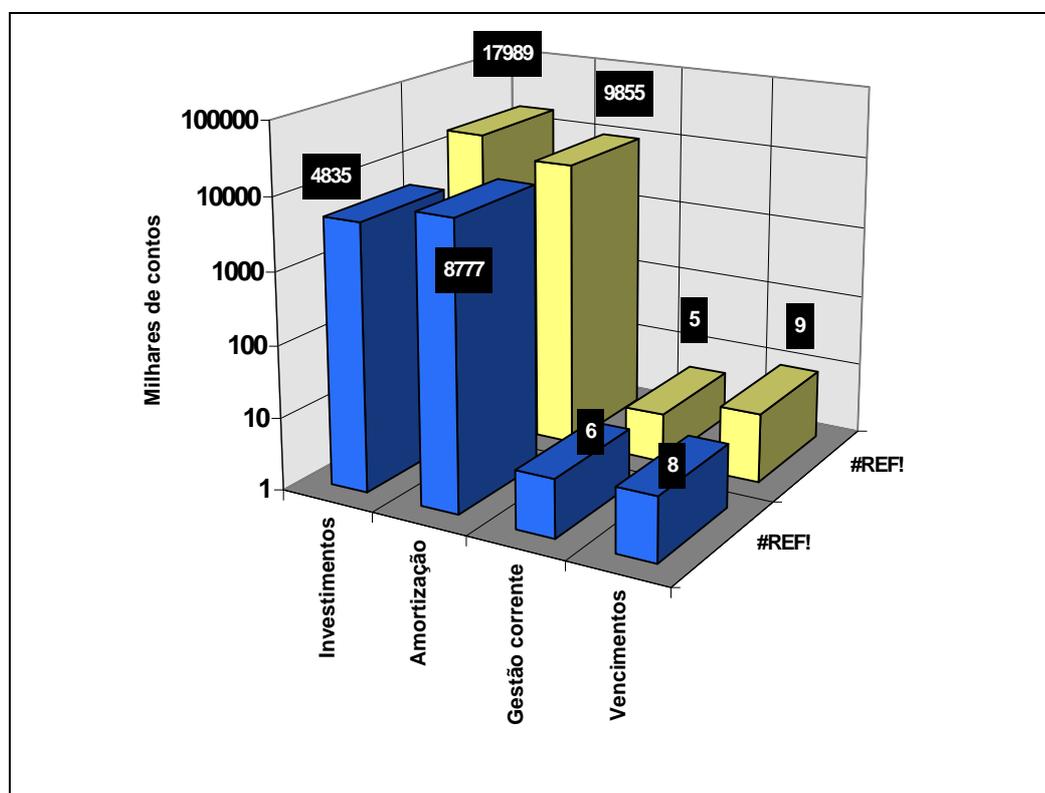


Figura 4 - Evolução dos investimentos e dos custos de exploração em 1996-97

Para efectuar a análise dos parâmetros orgânicos exigidos pela legislação portuguesa e pelas normas comunitárias é necessário que cada laboratório invista na compra de equipamento específico e complexo. O trabalho a seguir desenvolvido pretende dar uma ideia sobre o tipo de equipamento que pode ser usado para a análise desses parâmetros, assim como o custo médio que um laboratório teria de dispendir actualmente para a sua aquisição.

Quadro 9
Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Fenóis”

Fenóis (Índice de Fenóis)	Custo aproximado (contos)
Espectrofotómetro UV-visível	2000
Sistema de controlo e de aquisição de dados	300
Acessórios	900
Computador e impressora	450
Total	3650

Quadro 10
Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Trihalometanos”

Trihalometanos	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo gasoso (GC)	1600
Injector de split/splitless com EPC	550
Detector de captura electrónica (ECD)	800
Computador e acessórios	600
Impressora	100
Sistema de controlo e aquisição de dados	800
Injector / Amostrador automático	1800
Total	6250

Quadro 11
Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos”

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo líquido (HPLC)	3300
Detector de fluorescência	2200
Computador e acessórios	600
Impressora	100
Sistema de controlo e aquisição de dados	600
Injector / Amostrador automático (opcional)	1800
Total	8600

Quadro 12

Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Pesticidas Organoclorados”

Pesticidas Organoclorados	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo gasoso (GC)	1600
Injector de split/splitless com EPC	550
Detector de captura electrónica (ECD)	800
Computador e acessórios	600
Impressora	100
Sistema de controlo e aquisição de dados	800
Injector / Amostrador automático (opcional)	1800
Total	6250

Quadro 13

Investimento em equipamento para a análise de “Pesticidas Organofosforados”

Pesticidas Organofosforados	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo gasoso (GC)	1600
Injector de split/splitless com EPC	550
Detector de azoto e fósforo (NPD)	300
Computador e acessórios	600
Impressora	100
Sistema de controlo e aquisição de dados	800
Injector / Amostrador automático (opcional)	1800
Total	5750

Quadro 14

Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Hidrocarbonetos dissolvidos; óleos e gorduras”

Hidrocarbonetos dissolvidos; óleos e gorduras	Custo aproximado (contos)
Espectrofotómetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	4400
Computador	400
Impressora	100
Acessórios opcionais	1000
Total	5900

Quadro 15
Investimento em equipamento para a análise do parâmetro “Acrilamida”

Acrilamida	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo líquido (HPLC)	3300
Detector de díodos	3000
Computador e acessórios	600
Impressora	100
Sistema de controlo e aquisição de dados	900
Injector / Amostrador automático (opcional)	1800
Total	9700

Quadro 16
Investimento em equipamento adicional

Análises complementares	Custo aproximado (contos)
Cromatógrafo gasoso - espectrómetro de massa (GC-MS) + Computador + Impressora + Sistema de controlo e aquisição de dados	11500
Acessórios para o GC-MS	300
Base de dados do GC-MS	1500
Sistema de extracção em fase sólida	2800
Total	16100

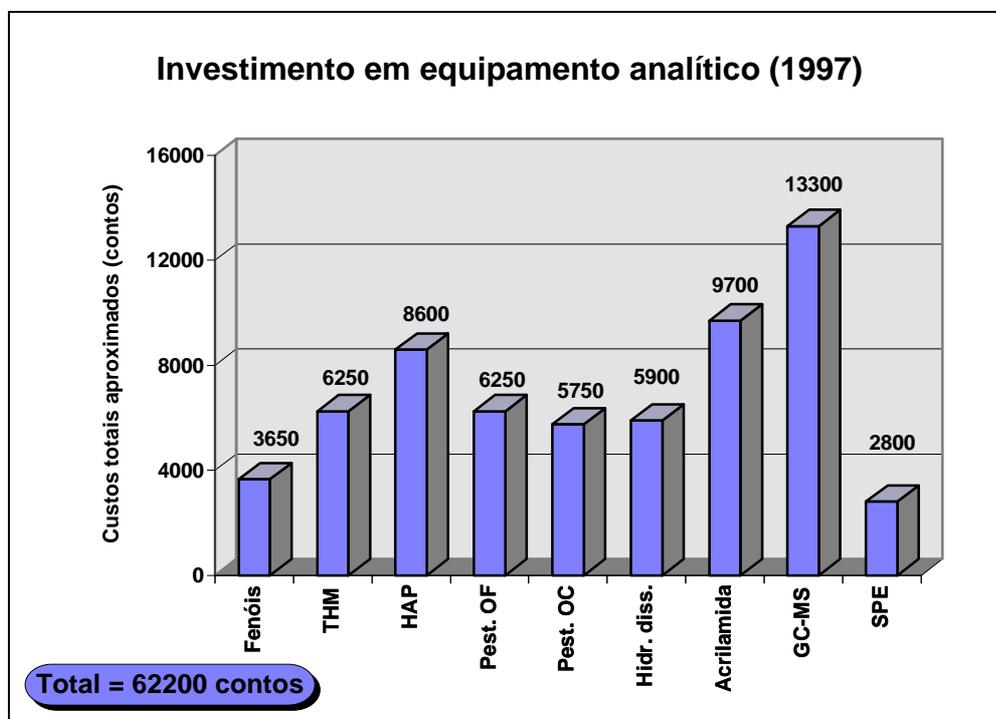


Figura 4 - Custos totais aproximados em equipamento analítico

6 - CONCLUSÕES

Agora que nos aproximamos do novo milénio, em que novas práticas como “Gestão da Qualidade Total” se imiscuiram no vocabulário corrente, importa adequar tais factos à empresa em si. Deste modo, visando e destacando sobretudo uma evolução na continuidade do serviço prestado, há que considerar que a Qualidade exige um investimento progressivo que funcione como um catalisador qualitativo do serviço prestado ao consumidor, o que irá imperativamente adequá-lo às novas realidades. Daí que a garantia de qualidade do produto fornecido pela EPAL será efectiva à custa de uma gestão equilibrada de fundos e esse produto continuará em conformidade com os requisitos definidos pelo DL 74/90 e pela nova proposta de directiva comunitária desde que se continue a apostar em meios tecnológicos e humanos que permitam a sua produção e o seu controlo adequado.

BIBLIOGRAFIA

Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março.

Directiva do Conselho 80/778/CEE de 15 de Julho relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano.

EUREAU, Drinking Water Directive 80/778/EEC - Proposals of revision adopted by the Council on 19/12/97 with a view to the adoption of Council Directive 98/.../EC.

World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 2ª Ed., Vol. 1, 1993.

CAVACO, M. A.; SOUSA, I. J. - “Proposta de directiva relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano”. *Revista Indústria da Água*, **23**, 1997, pp. 3-9.

CAVACO, M. A. - “Água de consumo humano em Portugal. Caso particular da EPAL”. 3.^{as} *Jornadas da Indústria da Água*, 1992, pp. 101-110.

GOMES DE SOUSA, J. M. - “Quadro comparativo da qualidade da água para consumo humano”. *Revista Indústria da Água*, **14**, 1995, pp. 38-50.