

Princípios fundamentais para uma estratégia de abordagem da poluição orgânica — o caso dos organo-halogenados voláteis

MARIA LUÍSA GOUVEIA

O termo «composto orgânico», quando empregado genericamente, compreende qualquer composto que contenha o elemento carbono na sua estrutura. Do ponto de vista de poluição ambiental, entretanto, refere-se a compostos ou produtos mais específicos oriundos de: efluentes domésticos ou industriais, tais como proteínas, aldeídos, ácidos orgânicos, hidratos de carbono, ureia, detergentes, fenóis, solventes, amidos fermentados, gorduras, açúcares, óleos e gorduras, bifenilos, policlorados, etc.; drenagem de terras agrícolas: biocidas organo-clorados, organo-fosforados, carbamatos, 2, 4-D, 2,4,5-T, etc.; produtos do metabolismo de algas e fungos, tais como geosmin, 2-metiliso-horneol, álcoois sesquiterpenos *n*-heptanal, 6-pentil- α , pirona, etc.; decomposição de resíduos vegetais, dando origem às substâncias húmicas (ácidos húmicos, fúlvicos, etc.) — estes são ácidos orgânicos naturais que, presentemente, passaram a adquirir grande importância, face aos compostos que podem produzir,

quando combinados com os produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano; desinfecção de água contendo precursores nas estações de tratamento — esses compostos, alguns potencialmente carcinogênicos, são genericamente designados por tri-halometanos.

No entanto, a completa caracterização da matéria orgânica na água de consumo não existe ainda. Quando presente, ela é extraordinariamente complexa e variada no tipo de compostos e seu peso molecular.

Introdução

Nas duas últimas décadas têm sido conseguidos avanços significativos relativamente ao conhecimento da natureza dos compostos orgânicos presentes nas origens da água e nas águas tratadas destinadas ao consumo humano. Tais avanços foram possíveis devido ao desenvolvimento da química analítica e à subsequente comercialização de equipamento sofisticado necessário à quantificação de tais compostos. Havia uma forte motivação para investigar esta área, dado sentir-se a existência de um aumento crescente de exposição das populações aos químicos ambientais. Foi estimado, por exemplo, que mais de 80 % dos casos de cancro eram de origem ambiental.

□

Maria Luísa Gouveia é assistente da cadeira de Saneamento do Ambiente da INSP.

Até à data mais de 2000 compostos químicos foram identificados nas origens de água e cerca de 750 de entre eles já foram identificados nas águas tratadas. Estudos relativamente recentes da Environmental Protection Agency (EUA) (*Quadro 1*) têm demonstrado que alguns destes compostos parecem ter significado em saúde pública — muitos deles, mesmo em pequeníssimas concentrações, podem provocar problemas de ordem estética, conferindo cheiros e sabores desagradáveis à água distribuída, ou gerar, devido ao potencial tóxico que possuem, efeitos bastante sérios e irreversíveis sobre a saúde. Um certo número deles foi identificado como tendo propriedades carcinogénicas, mutagénicas e teratogénicas. No entanto, para avaliação de tais efeitos, somente em menos de 5 % destes compostos foi possível efectuar estudos toxicológicos e epidemiológicos.

Como se referiu, é, igualmente, reconhecido que os compostos orgânicos jogam um papel importante relativamente a certos parâmetros ligados à qualidade da água e não especificamente correlacionados com a saúde: por exemplo, cor, cheiro, sabor e corrosão.

O *Quadro 1* é auto-explicativo e nele se pode observar que 40 % dos compostos orgânicos detectados e quantificados são encontrados na água potável, que 3 % são potencialmente carcinogénicos e 5 % são altamente tóxicos. Note-se também que 24 % destes compostos dão origem a problemas de cheiros na água.

Verifica-se, pois, a necessidade de definição e desenvolvimento de estratégias que dêem lugar à

experimentação de substâncias químicas a fim de examinar o seu potencial de nocividade relativamente ao ambiente e à saúde. É imperioso poder fazer estimativas a diferentes níveis: produção, distribuição e conhecimento, igualmente, dos processos no percurso do factor ambiental — água —, bem como daqueles de transformação e bioacumulação.

As estratégias de monitorização racionais destinadas a proteger a saúde não deverão, porém, ser aplicadas senão após prévia determinação da importância relativa das diferentes vias de exposição, para além da água (ar, alimentos, etc.).

1. Correlação com a saúde

A relação entre a morbilidade e ou a mortalidade e a duração da exposição relativamente a um indicador orgânico ou a um conjunto de indicadores não é fácil de obter nem se encontra evidenciada para a maioria dos micropoluentes orgânicos.

Na verdade, a resposta biológica aos diferentes factores mesológicos pode considerar-se numa representação esquemática, através de um largo espectro, bem conhecido, no qual a mortalidade e a morbilidade se encontram localizadas na extremidade superior.

Os efeitos na saúde exprimem-se por uma série de alterações fisiológicas ou outras, bem como pela acumulação de substâncias nocivas.

O problema para a definição de limites para os micropoluentes orgânicos tem sido abordado com extrema precaução, pois, como se referiu, é difícil estimar os seus efeitos na saúde humana, dada a falta de curvas definitivas de «dose-resposta». Embora já se tenham conseguido estabelecer relações estatísticas entre, por exemplo, a incidência do aparecimento de cancro e a presença de certos compostos orgânicos a baixas concentrações, os estudos epidemiológicos não são concludentes.

De facto, os poluentes orgânicos podem ter acções antagonicas ou sinérgicas que conduzem a uma diminuição ou a aumento de toxicidade nos meios aquáticos. Por outro lado, tais compostos, antes de chegarem ao consumidor, são apenas submetidos ao efeito de diluição, pelo que o conjunto de probabilidades de ingestão, distribuição e ligação a um determinado órgão-alvo é que determinará a sua actividade final (*Figura 1*).

A literatura especializada é bastante exhaustiva no que se refere a efeitos provocados pela ingestão prolongada de água contendo compostos orgânicos, principalmente no que se refere aos tri-halometanos. Embora não haja unanimidade com relação aos riscos para a saúde, principalmente os associados à cancerogénese dos tri-halometanos, os estudos mostram que os compostos orgânicos detectados na água potável apresentam toxicidade potencial, pelo que devem ser considerados com bastante cuidado pelas entidades responsáveis pelos sistemas de distribuição municipais.

Quadro 1
Resumo das características de 289 micropoluentes orgânicos identificados na água (E. P. A.)

Informação	Número	Porcentagem do total
Número total de compostos	289	100
Compostos medidos em efluentes	184	64
Compostos medidos em águas superficiais	91	32
Compostos medidos em água potável	114	40
Dados disponíveis de toxicidade	131	45
Dados disponíveis de limiar de percepção ao cheiro	70	24
Dados disponíveis de toxicidade (sub)crónica	96	38
Compostos altamente tóxicos	29	10
Compostos carcinogénicos ou possivelmente carcinogénicos	9	3
Compostos altamente tóxicos medidos em água potável	15	5

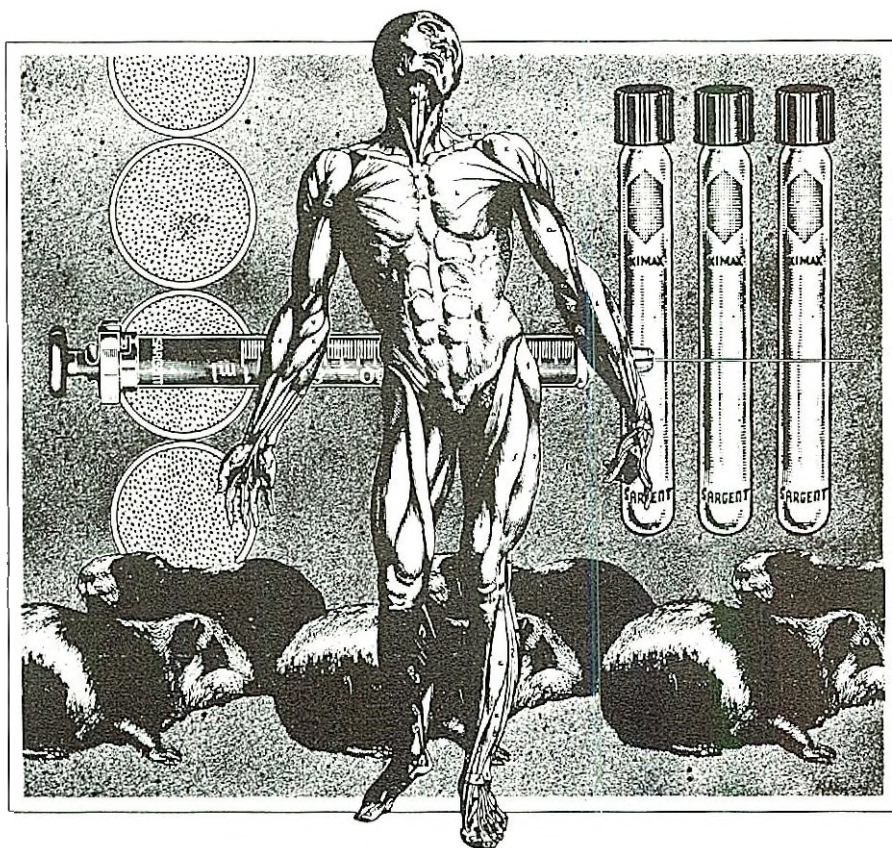


Figura 1
Combinação de resultados de uma série de observações experimentais
— animais de laboratório, clínicas e epidemiológicas — implicando
uma figura de risco para a saúde humana

A abordagem metodológica do estudo destes compostos deverá ser efectuada por métodos diferentes, consoante se trate de uma substância carcinogénica ou não carcinogénica.

No primeiro caso, o método clássico para estimar os limiares das referidas substâncias é transformar a curva de observações dose-resposta (em forma de S) numa recta, por aplicação da transformada de Probit. Desta forma, por extrapolação, se obtém a dose-zero.

Para as substâncias não carcinogénicas os limiares de nocividade, estabelecidos a partir de ensaios no homem e ou nos animais, são obtidos pela aplicação de coeficientes de segurança, que variam de 10 a 100, consoante existam ou não séries de ensaios de toxicidade crónica suficientemente válidos efectuados no homem, apoiadas por outras efectuadas noutras espécies. A partir destes limiares, estima-se a fracção de substância ingerida via-água, comparada com ingestão por outras vias (alimentos, ar ou outras fontes).

Podemos, pois, concluir que os limites para as diferentes substâncias químicas nas normas de qualidade da água de consumo não são mais do que valores estimados por diferentes modelos e métodos.

Não obstante, o objectivo primordial que leva à selecção e quantificação dos micropoluentes orgânicos, ou seja a *protecção da saúde pública*, é sempre necessário fazer um estudo e uma análise custos-benefícios, quer qualitativa, quer quantitativa, ao estabelecer valores para tais indicadores. Esta análise terá, no entanto, de ser executada com precaução, analisando os indicadores *de per si* em termos de risco para a saúde, mas tomando em consideração, ao mesmo tempo, os factores de carácter tecnológico e económico (protecção da rede de distribuição, eficiência dos tratamentos convencionais, custo dos tratamentos necessários à redução da concentração de determinados constituintes, etc.).

Além disso, um certo número de factores terá de ser considerado para a avaliação dos efeitos tóxicos dos contaminantes químicos da água. Isto deverá incluir: exposição (concentração, via, tempo), interações químico-biológicas e extrapolação de resultados do animal para o homem.

Na avaliação dos riscos para a saúde, três tipos de dados são importantes (*Figura 2*): propriedades físico-químicas, dados toxicológicos, farmacológicos e ainda epidemiológicos.

2. Princípios e critérios — seu contributo para a selecção de indicadores orgânicos

Os limites para os indicadores não podem, igualmente, ser estabelecidos independentemente das medidas práticas que há que adoptar quando se trata de procurar novas origens de água, instituir certos tipos de tratamento, organizar e assegurar programas de monitorização de aplicabilidade satisfatória.

2.1. Princípios básicos

Os estudos que levaram à selecção e quantificação dos diferentes parâmetros de qualidade das águas de consumo assentaram em dois princípios fundamentais:

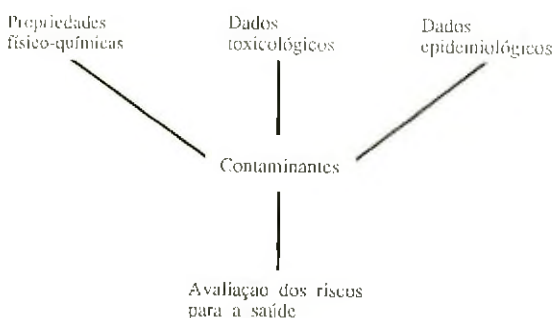
- Exposição máxima do indivíduo, relativamente ao indicador de qualidade, com base num consumo de água de 2 *litros*, durante um período médio de vida de 70 anos. Para cada um dos indicadores o total ingerido, estimado para a via-água, teve em consideração, igualmente, a ingestão por outras vias, essencialmente alimentos, ar e exposição ocupacional e ainda o efeito sinérgico ou antagónico dos diferentes constituintes;
- Estabelecimento de «valores-guia» (VG) com vista à protecção da saúde pública.

2.2. Selecção de critérios

Os critérios que presidiram ao estabelecimento da escolha dos indicadores foram os seguintes:

- 1) Frequência e ocorrência do indicador;
- 2) Toxicidade;
- 3) Concentração;

Figura 2
Tipo de dados necessários à avaliação dos riscos para a saúde



- 4) Limite de detecção dos métodos analíticos;
- 5) Possibilidade de correcção, utilizando as actuais técnicas de tratamento.

Para a formulação destes critérios foi necessário recolher toda uma série de informações, nomeadamente:

Dados toxicológicos — em particular, os efeitos a longo prazo (crónicos ou carcinogénicos), em função das curvas dose-resposta e da quantidade quotidiana ingerida.

Recorreu-se a este tipo de dados, visto que para a grande maioria dos casos os estudos epidemiológicos não são terminantes. No entanto, as avaliações toxicológicas não são efectuadas no ser humano (ainda não há voluntários!) e têm sido realizadas, em geral, não seguindo um modelo pluri-etiológico, como seria desejável, que leva em conta a diversidade dos factores de risco, mas executadas individualmente para cada componente.

Vias de exposição — água, ar, alimentos e ambiente de trabalho. Para muitos dos micropoluentes orgânicos a ingestão via-água é relativamente insignificante.

Análise custos-benefícios das medidas correctivas a efectuar (não se elimina metade das origens de água de um país para excluir todas as possíveis fontes de poluição!).

Acessibilidade dos métodos analíticos de detecção dos diferentes indicadores.

Muitas incertezas subsistem, contudo, no que concerne aos elementos de base que se conseguiram reunir, entre os quais se podem citar:

- A validade das séries de resultados toxicológicos, dado que as extrapolações são feitas do animal para o homem e de altas para baixas doses;
- A proporção do total ingerido via-água relativamente às outras vias;
- Os hábitos alimentares, o *status* económico, os dados climatológicos, entre outros, são diversificados inter e intra-países, e é difícil jogar com eles de um modo equilibrado nas considerações científicas.

3. Origens dos micropoluentes orgânicos nas águas

A natureza e concentração de um importante número de constituintes orgânicos na água de consumo é função de factores controláveis, como o tipo de origem, actuações preventivas na poluição e métodos e processos utilizados no tratamento da água e seus efluentes.

É igualmente necessário assegurar que as modernas tecnologias de tratamento da água e das águas residuais sejam adequadas para levar à protecção da saúde pública.

A descoberta, nesta década, de uma grande variedade de compostos orgânicos na água potável e da geração de tri-halometanos nos próprios sistemas de potabilização demonstra que realmente o homem se encontra face a um sistema poluidor dinâmico que obriga a uma metodologia também dinâmica para o seu equacionamento. Os sistemas convencionais de tratamento de águas potáveis deverão, portanto, embora os custos envolvidos sejam significativamente maiores, sofrer modificações substanciais a fim de proteger a saúde pública dos consumidores.

Para efeito de tratamento, os compostos orgânicos podem ser classificados da seguinte maneira:

- Classe I — compostos orgânicos que causem cheiro e sabor;
- Classe II — compostos orgânicos sintéticos presentes nas origens e oriundos de actividades industriais e ou agrícolas;
- Classe III — precursores, ou seja, compostos orgânicos que reagem com os desinfectantes utilizados nos sistemas de tratamento, produzindo outros compostos;
- Classe IV — produtos químicos orgânicos resultantes da combinação dos precursores com os desinfectantes (tri-halometanos);
- Classe V — compostos orgânicos naturais de importância toxicológica directa muito baixa.

Baseados nesta classificação, os processos e operações unitárias e os sistemas básicos utilizados para remoção de orgânicos são os seguintes:

- Adsorção através de carvão activado ou resinas sintéticas;
- Coagulação-floculação;
- Adsorção através de carvão activado ou resinas sintéticas;
- Oxidação;
- Arejamento;
- Sistemas combinados.

Deve ser considerado também o controle da operação, e ou alteração, do ponto de desinfecção nas estações de tratamento, visando a redução da formação de tri-halometanos.

É normal que a maioria dos sistemas de abastecimento de água contenham muitas centenas de miligramas por litro (mg/l) de constituintes inorgânicos, mas a concentração de compostos orgânicos raramente excede 20 mg/l. Como se referiu, esta pequena quantidade é, porém, uma mistura complexa, contendo centenas de compostos diferentes, alguns de origem natural, outros de origem sintética.

A sua análise é difícil e mesmo muitas das técnicas analíticas hoje disponíveis não conseguem ainda identificar mais de 10 %-20 % do total orgânico presente. Os progressos, porém, continuam e vão permitir detectar cada vez mais substâncias.

Já muito mais custosa é a resolução da importante questão do significado em saúde pública destes

micropoluentes orgânicos. Apesar das limitações, deverão focalizar-se todos os meios com vista a combater os riscos potenciais e, igualmente, desenvolver-se acções de investigação sobre as condições óptimas favoráveis à saúde e ao bem-estar.

A adopção de tal procedimento permitirá a avaliação do impacto de tais compostos sobre a saúde e, por isso, a triagem das substâncias orgânicas é importante para este fim. Por vezes, os riscos potenciais para a saúde e bem-estar da comunidade podem justificar o abandono de certas actividades e produtos. Cita-se, como exemplo, a substituição do cloro (pré-cloragem) pelo ozono na oxidação da matéria orgânica, em muitos países europeus, para limitar a formação dos metabolitos resultantes da acção do cloro sobre tal matéria.

3.1. Grupos de micropoluentes orgânicos

O número de substâncias orgânicas que estão actualmente presentes em normas internacionais resultou de uma análise e selecção a partir da divisão em três grandes grupos (*Quadro II*).

É de referenciar, no entanto, que, sobretudo no caso das substâncias provenientes dos grupos II e III, é recomendado pela Organização Mundial de Saúde ser preferível controlar os produtos utilizados no tratamento e fazer regulamentação quanto aos constituintes das substâncias utilizadas nalguns tratamentos, sistemas e redes de distribuição, sobretudo no que se refere à percentagem de impurezas.

É o caso, por exemplo, do tetracloreto de carbono e tri-halometanos, o primeiro podendo surgir como impureza do cloro utilizado como desinfectante, os segundos como metabolitos da reacção do cloro com a matéria orgânica presente. Igualmente no processo de coagulação-floculação, com utilização de coagulantes polielectrolitos (casos dos monómeros da acrilamida e co-polímeros), nos quais o monómero da acrilamida pode estar presente como impureza.

3.2. Indicadores orgânicos contemplados nas normas internacionais

No *Quadro III* podem anotar-se os 22 indicadores orgânicos normalizados pela Organização Mundial de Saúde, mas somente para 18 deles são apresentados limites, alguns dos quais, porém, provisórios (tetracloreto de carbono, tetracloroetano, tricloroetano), baseados nas correlações com a saúde actualmente estabelecidas, mas não sendo ainda determinantes quanto a comprovados efeitos cancerígenos.

Para os três compostos atrás referenciados, e para alguns outros grupos, poder-se-ão dar aos valores apresentados interpretações diferentes, visto resultarem da aplicação de modelos matemáticos, hipotéticos e conservativos, os quais não podem ser verificados experimentalmente.

Noutros casos (clorobenzeno e clorofenóis), os valores anotados baseiam-se em considerações organolépticas limiares de percepção ao cheiro e sabor da água.

Na Directiva n.º 80/778/CEE, de 15 de Julho, no entanto, apenas surgem seis indicadores ou grupos de indicadores orgânicos (*Quadro IV*).

Desta directiva constam, igualmente, avaliações indirectas da matéria orgânica — oxidabilidade, carbono orgânico total —, mas que são de menor consistência, segundo a óptica que levou ao estabelecimento das directrizes da OMS, pois são pouco específicas. A informação que se pode retirar da sua determinação, para além de um significado global, será, portanto, pouco significativa relativamente à presença, ou não, de compostos orgânicos com significado sanitário.

4. A ocorrência de compostos organo-halogenados voláteis

Os múltiplos estudos que têm permitido a detecção dos compostos orgânicos nas águas de consumo têm levado sistematicamente a concluir que o composto geralmente encontrado em maior concentração é o clorofórmio. Sempre que se procura detectar micropoluentes orgânicos nas águas de consumo, é-se confrontado com um problema universal — a poluição clorofórmica após a cloragem.

No *Quadro V* pode ver-se um exemplo da ocorrência do clorofórmio e dos outros compostos do grupo em dez redes de abastecimento submetidas a vigilância. Verifica-se, efectivamente, a sua presença em mais de metade dos sistemas estudados.

Quadro II
Grupos de compostos orgânicos eventualmente presentes nos sistemas de abastecimento

I. Substâncias que afectam a qualidade da água na origem	
<ul style="list-style-type: none"> • Naturais • Poluentes derivados de fontes pontuais <ul style="list-style-type: none"> — Domésticos — Industriais • Poluentes derivados de outras fontes <ul style="list-style-type: none"> — Águas de drenagem da agricultura — Águas de drenagem urbana — Águas pluviais 	<ul style="list-style-type: none"> — substâncias húmicas — hidrocarbonetos aromáticos polinucleares — alcanos e alquenoclorados — nitrosaminas — ácido nitrilo acético — fenóis — detergentes sintéticos — pesticidas — bifenilos policlorados — esterres do ácido frático — óleos de petróleo — clorobenzenos — clorofenóis — benzeno e outros aromáticos — tetracloreto de carbono
II. Substâncias adicionadas durante o tratamento	
<ul style="list-style-type: none"> • Resultantes de tratamento químico • Formadas na desinfecção 	<ul style="list-style-type: none"> — tetracloreto de carbono — acrilamida — tri-halometanos
III. Substâncias adicionadas durante a distribuição	
<ul style="list-style-type: none"> • Pelo contacto com os materiais de construção e os revestimentos protectores 	<ul style="list-style-type: none"> — cloreto de vinilo (monómero) — hidrocarbonetos aromáticos polinucleares — outros constituintes dos tubos de plástico

4.1. As substâncias em análise

Dois grupos de compostos organo-halogenados, mais ou menos voláteis, podem distinguir-se em função da sua origem:

- Os produtos utilizados em diversas actividades humanas e que, rejeitados directa ou indirectamente no meio receptor, se vão encontrar nas águas;
- Os produtos que constituem subprodutos formados durante o tratamento da água.

4.1.1. Os produtos rejeitados

Numerosos compostos organo-halogenados são sintetizados pela indústria química para utilização posterior em actividades industriais, artesanais, agrícolas ou domésticas. As suas funções são diversas: solventes, fluidos, gases, propulsores, etc.

Estes produtos são lançados voluntariamente, ou não, no meio-ambiente por intermédio das águas residuais ou de fugas nas instalações. Eles são muito voláteis, o que explica que geralmente, não se encontrem nas águas superficiais. Contrariamente, dado que

Quadro III
Indicadores orgânicos com significado sanitário

Constituintes	Valor-guia (mg/l)	Observações
Aldrina e dieldrina	0,03	—
Benzeno	10 (a)	—
Benzo(a)pireno	0,01 (a)	—
Tetracloro de carbono	3 (a)	valor provisório (c)
Clordano	0,3	—
Clorobenzenos	(b)	concentração do limiar do cheiro entre 0,1 e 3 µg/l
Clorofórmio	30 (a)	(d)
Clorofenóis	(b)	concentração do limiar do cheiro: 0,1 µg/l
2,4 - D	100	pode ser detectado pelo cheiro e sabor em concentrações inferiores
DDT	1	—
1,2 - dicloroetano	10 (a)	—
1,1 - dicloroetano	0,3 (a)	—
Heptacloro e epóxido de heptacloro	0,1	—
Hexaclorobenzeno	0,01 (a)	—
Lindano (γ - HCH)	3	—
Metoxicloro	30	—
Pentaclorofenol	10	—
Tetracloroetano	10 (a)	valor provisório (c)
Tricloroetano	30 (a)	valor provisório (c)
2,4,6 - triclorofenol	10 (a)	concentração do limiar do cheiro e do sabor: 0,1 µg/l
Tri-halometanos	—	ver clorofórmio

(a) Os valores-guia resultam de um modelo matemático, hipotético e conservativo, o qual não pode ser verificado experimentalmente, pelo que podem ter interpretações diferentes. A falta de precisão envolve variações que vão de 0,1 a 10 vezes o valor numérico.

(b) Não há razões sanitárias que levem a recomendar valor-guia.

(c) Quando as provas disponíveis sobre as características cancerígenas de alguns compostos não são suficientes para a proposta de valores-guia, mas a presença de tais compostos é considerada importante na água de consumo e é julgada essencial a indicação de um valor de referência, são recomendados valores provisórios baseados nos dados sanitários disponíveis.

(d) O controle da concentração do clorofórmio nas águas de consumo não pode comprometer a eficiência da desinfecção.

Quadro IV
Compostos orgânicos (Directiva n.º 80/778/CEE)

Parâmetro	Nível-guia	Concentração máxima admissível
Substâncias extractíveis pelo clorofórmio	0,1 mg/l (a)	—
Hidrocarbonetos dissolvidos e emulsionados Óleos minerais (b)	—	10 µg/l
Fenóis (c)	—	0,5 µg/l C ₆ H ₅ OH
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (d)	—	0,2 µg/l
Pesticidas e produtos «similares» (e)		
— Por substância individual	—	0,1 µg/l
— Total	—	0,5 µg/l
Outros compostos organo-clorados não englobados no parâmetro anterior (f)	1 µg/l	—

(a) A expressão do resultado refere-se ao resíduo seco.

(b) A determinação dos hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados é feita após extração pelo éter.

(c) Não são incluídos os fenóis naturais que não reagem com o cloro e seus compostos.

(d) São considerados como HAPs de referência os seguintes compostos: fluoranteno, benzo-3,4-fluoranteno, benzo-1,12-fluoranteno, benzo-3,4-pireno, benzo-1,12-perileno e indeno (1,2,3-cd-pireno).

(e) Entende-se por pesticidas e produtos «similares» os seguintes: insecticidas (organo-clorados persistentes, organo-fosforados e carbamatos), herbicidas, fungicidas, PCB e PCT.

(f) A concentração dos compostos orgânicos halofórmicos deve ser reduzida o mais possível.

Quadro V
Tri-halometanos ocorrendo em mais de metade de dez redes de distribuição submetidas a vigilância

Composto	Ocorrência
1. Triclorometano (clorofórmio)	10/10
2. Bromodiclorometano	9/10
3. Dibromoclorometano	7/10
4. Bromofórmio	?

a sua densidade é mais elevada do que a da água, eles penetram no solo e, se encontram camadas argilosas, então ficarão aí retidos. Assim, haverá contaminação dos lençóis freáticos. Os produtos mais frequentemente encontrados são o tricloroetileno, o 1,1,1-tricloroetano, o tetracloreto de carbono e o tetracloreto de carbono.

É de salientar que certos organo-halogenados têm funções de pesticidas. O seu impacto e significado sanitários são particulares, o que leva a excluí-los do campo de aplicação do presente documento.

Além disso, os produtos clorados de tratamento de águas destinadas ao consumo humano contêm, dependendo do modo de fabrico, tetracloreto de carbono como impureza, o qual se poderá vir a encontrar nas águas tratadas.

4.1.2. Compostos secundários ligados ao tratamento de água

Está hoje em dia bem estabelecido que o cloro reage com a matéria orgânica presente nas águas, em particular com os ácidos húmicos e fúlvicos, para dar origem a numerosos compostos.

Entre estes, os mais correntemente pesquisados, por serem de mais fácil identificação com os meios analíticos actualmente disponíveis, são, como já se referiu, os derivados clorados e bromados do metano (Figura 3).

Pela sua estrutura, estes compostos são reagrupados sob o termo genérico de tri-halometanos.

O clorofórmio é o primeiro que aparece dentro deste grupo de compostos, de fórmula geral CHX₃. Os principais compostos do grupo, para além do clorofórmio, são o diclorobromometano, o dibromoclorometano e o bromofórmio.

Embora ocasional e raramente, podem surgir espécies iodadas.

Entre os outros produtos formados podem citar-se os ácidos dicloroacético e tricloroacético, para os quais já foram detectadas concentrações da ordem dos 100 µg/l.

4.2. Aspectos sanitários — qualidade das águas

A toxicidade dos principais organo-halogenados é conhecida em higiene do trabalho, dado poderem aparecer em concentrações relativamente elevadas. Em alguns países, e para um certo número deles, foram fixadas normas de qualidade do ar.

A determinação do risco sanitário para concentrações como as que são encontradas nas águas é difícil. A principal suspeita é a de efeitos diferidos no tempo. Os estudos toxicológicos a longo prazo, tendo por objectivo apreciar eventuais efeitos genotóxicos, cancerogénicos ou outros, foram realizados, mas é sempre delicado transpor os seus resultados para o homem.

Vários destes compostos revelaram, em determinadas condições experimentais ensaiadas em animais ou em inquéritos epidemiológicos efectuados em ambientes de trabalho, a concentrações bem superiores às encontradas nas águas, efeitos tóxicos nomeadamente mutagénicos ou cancerogénicos, se bem que todos os resultados sejam concordantes.

Além disso, verifica-se que:

- Estes compostos podem ser considerados como indicadores da presença de outros compostos, cuja identificação completa, hoje em dia, ainda não é possível e cujos efeitos são desconhecidos;
- Poderiam existir interacções entre alguns destes compostos com outras substâncias consumidas ou outros compostos;
- Estes produtos, pela sua presença na água, traduzem uma contaminação difusa ou então uma reacção durante o tratamento de potabilização.

Os «valores-guia» para alguns compostos aconselhados pela Organização Mundial de Saúde foram apresentados no *Quadro III*.

4.3. Intervenção sanitária

A legislação portuguesa, em tudo idêntica à da Directiva n.º 80/778/CEE, fica muito aquém das directivas da Organização Mundial de Saúde, não prevendo a pesquisa dos compostos organo-halogenados voláteis. É somente aconselhado um «nível-guia» (*Quadro IV*) para um grupo-parâmetro genericamente designado de «outros compostos organo-clorados não englobados no parâmetro 'pesticidas e produtos similares'».

Quando as condições ambientais de uma origem levam a suspeitar da presença de tais compostos, um estudo particular deverá ser, porém, efectuado.

No que respeita aos tri-halometanos, dever-se-á investigar previamente a presença de precursores

antes de definir o tratamento a que a água será submetida, se está prevista a utilização de produtos clorados (*Figura 4*).

4.3.1. Frequência e locais de amostragem

Os últimos estudos hoje disponíveis demonstram que existem grandes variações nos teores de compostos clorados no tempo e no espaço. Para apreciar um dado fenómeno é necessário proceder a uma programação detalhada e contínua de evolução da situação, com repetição das análises.

O carácter volátil destes compostos na água origina uma diminuição das concentrações nos reservatórios; pelo contrário, os tri-halometanos podem formar-se na rede de distribuição.

Por consequência, as colheitas devem ser efectuadas na água captada, na água tratada e na água distribuída quando os valores prescritos nas legislações são ultrapassados.

É ainda de salientar que para estudos mais aprofundados será aconselhável efectuar colheitas:

- Nas diferentes fases da cadeia de tratamento (quando existam);
- Em pontos intermédios da rede de distribuição;
- Nos extremos da rede de distribuição.

No caso de uma água de origem superficial, submetida, em geral, a tratamentos mais completos numa estação de tratamento de água para abastecimento (ETA), temos, como exemplo de um plano de amostragem, o representado na *Figura 5*.

4.3.2. Interpretação de resultados

A interpretação dos resultados das análises será efectuada por referência aos valores fixados nas legislações nacionais (VMR = 1 µg/l) e ou internacionais (VG = 30 µg/l, clorofórmio, OMS; NG = 1 µg/l, CEE).

Figura 3
Compostos organo-halogenados voláteis (tri-halometanos)

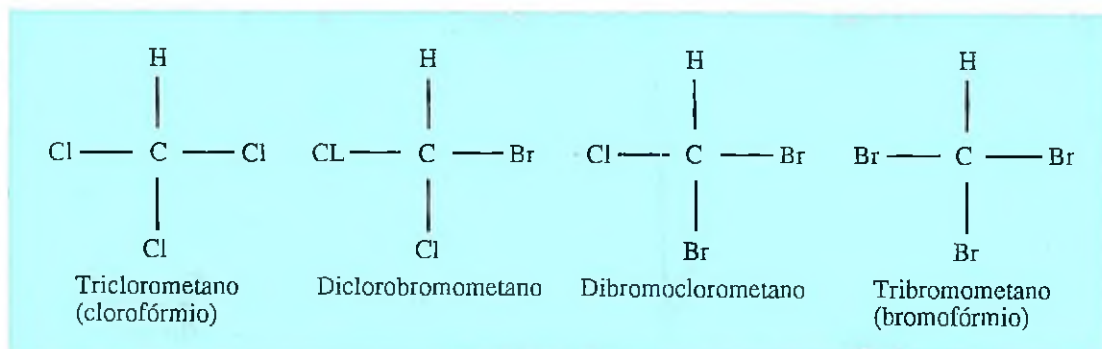


Figura 4
Reacção genérica de formação dos tri-halometanos

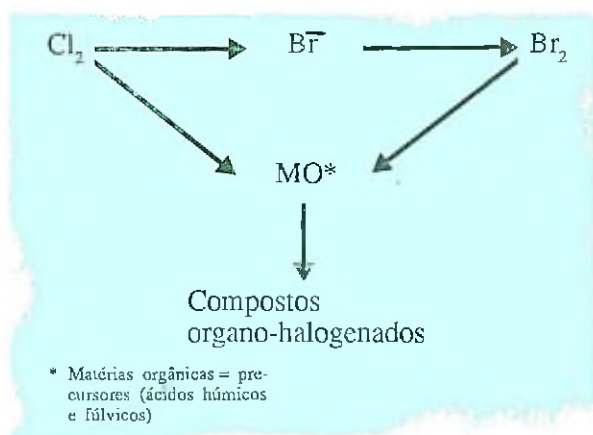
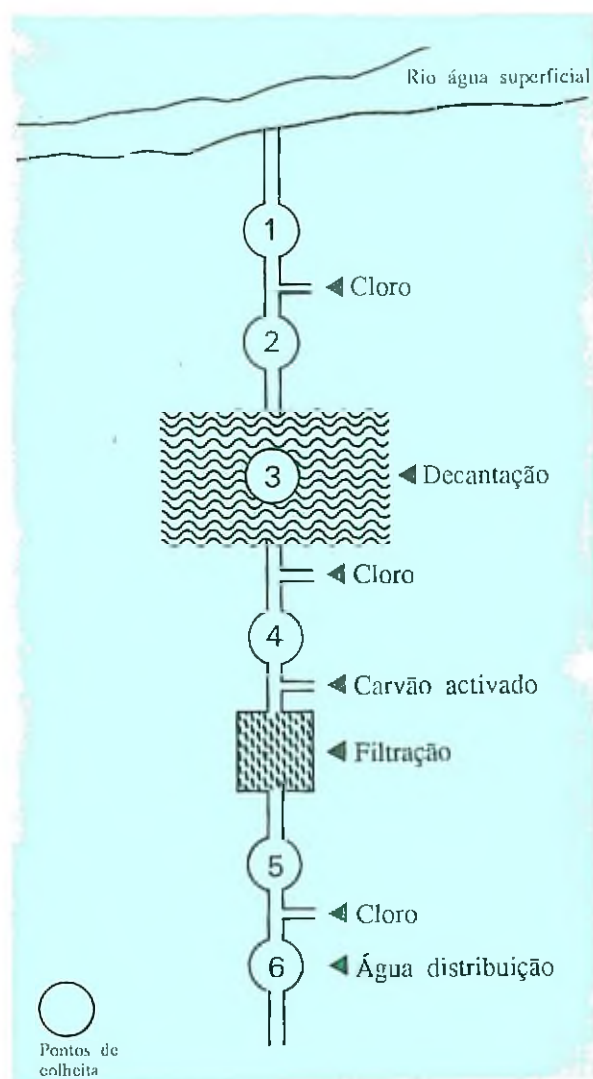


Figura 5
Pontos de amostragem numa ETA de tipo clássico



Estes valores são, porém, extremamente baixos relativamente aos valores reais que a prática nacional, embora ainda pequena, tem vindo a recolher, pelo que terá de haver um consenso que leve a regulamentar, em definitivo, o valor aconselhado para tais parâmetros.

De qualquer modo, deverão continuar a envidar-se esforços no sentido de vir a determinar, mais frequentemente, nos sistemas de distribuição, estes indicadores, de molde a que se torne prática frequente e contínua, devendo ter-se em conta para uma interpretação correcta e integrada:

- Da precisão e limite de detecção dos métodos de análise;
- Do número de análises disponíveis;
- Da frequência destas análises;
- Do facto de que os valores-limite recomendados resultam da utilização de modelos de avaliação de riscos baseados na ingestão de 2 l de água por dia durante toda a vida;
- Da presença eventual de outros compostos trazendo poluição;
- Da presença de outros micropoluentes orgânicos (a presença de $CHCl_3$ traduzirá a existência de 2 a 4 vezes mais outros microquímicos orgânicos, muitos deles ainda desconhecidos);
- Das indicações dadas em 4.3.4.

É ainda de salientar que todo o valor ultrapassado deve ser considerado no contexto do que atrás foi exposto.

4.3.3. Origem da contaminação — sua detecção

A presença de compostos organo-halogenados não pertencentes ao grupo dos tri-halometanos resulta da poluição do meio. Quando tais compostos são identificados na água destinada aos consumo humano, mesmo se a concentração é inferior à preconizada nas normas de qualidade, é necessário investigar a origem de tal presença.

A água da rede de distribuição pode igualmente ser poluída por infiltração e ou retorno de águas usadas resultantes de actividades domésticas, actividades industriais ou artesanais.

No que concerne aos tri-halometanos, existem vários factores com influência na sua formação que é necessário avaliar na monitorização a efectuar em todo o sistema de distribuição:

- pH (Figuras 6, 7 e 8);
- Temperatura (Figura 9);
- Tempo de contacto do cloro com a água bruta e ou tratada;
- Concentração de cloro livre;
- Matéria orgânica (precursores) (Figura 10);
- Carência de cloro nas diferentes fases da cadeia de tratamento.

Qualquer destes elementos tem influência nítida no processo, positiva ou negativa, consoante os

valores e intervalos de concentração obtidos, pelo que eles têm de ser tidos em consideração na abordagem do fenómeno de formação dos halometanos.

4.3.4. Correção da situação

Os tri-halometanos resultam da cloração das águas com elevadas concentrações em matéria orgânica.

O objectivo sanitário a seguir deve ser o de evitar a sua formação, mais do que agir especificamente somente sobre o teor em clorofórmio, dado que outros produtos não pesquisados se formam igualmente.

A solução técnica consiste, em geral, em modificar a prática da cloração e acentuar os tratamentos de eliminação da matéria orgânica.

A utilização de ozono, dióxido de cloro e cloraminas como desinfectantes pode constituir uma alternativa para o controle da formação de tri-halometanos nas estações de tratamento.

Conforme já mencionado, o emprego de cloro como desinfectante na presença de compostos da classe III (precursores) determina o aparecimento de tri-halometanos.

a) Ozono

Na Europa vem-se empregando de uma maneira crescente o ozono, visando os seguintes objectivos:

- Remoção de ferro e manganês;
- Oxidação de compostos orgânicos (águas com cor, cheiro e sabor, algas, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos);
- Microfloculação;
- Desinfecção;
- Inactivação de vírus.

O ozono utilizado como desinfectante, isto é, em níveis inferiores a 5 mg/l, apresenta as seguintes vantagens:

- Não forma quantidades mensuráveis de tri-halometanos;
- Reduz a concentração de tri-halometanos já formados antes da ozonização;
- Reduz a concentração de precursores (medidos em termos de potencial de formação de tri-halometanos).

Não se conhecem ainda com detalhe os outros produtos gerados pela utilização do ozono. Há algumas referências sobre a conversão de 2-propanol em acetona, a qual, em seguida, é convertida em ácidos acético e oxálico, quando submetida à acção do ozono. Pequenas quantidades de formaldeído e ácido fórmico foram também detectadas em soluções de acetona após ozonização.

Figura 6
Efeito do pH
Água sedimentada; 25 °C; 10 mg/l cloro

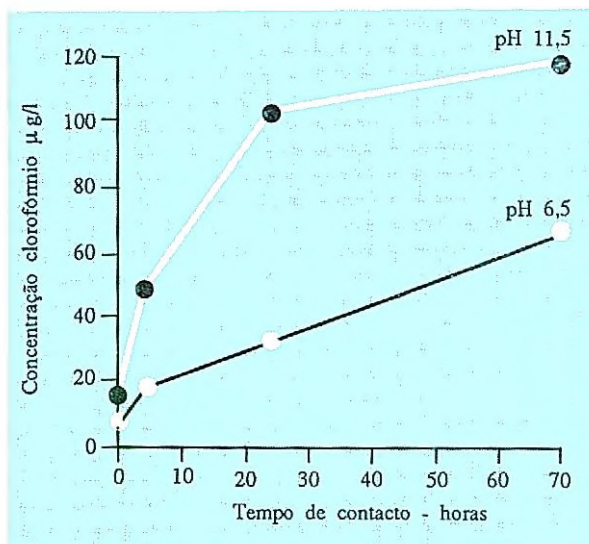


Figura 7
Efeito do pH
1 mg/l ácido húmico; 25 °C; 10 mg/l cloro

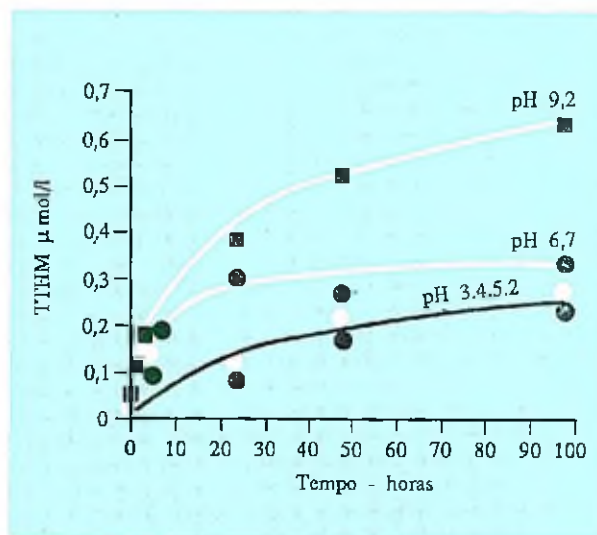


Figura 8
Efeito do pH
Água sedimentada; 25 °C; 10 mg/l cloro

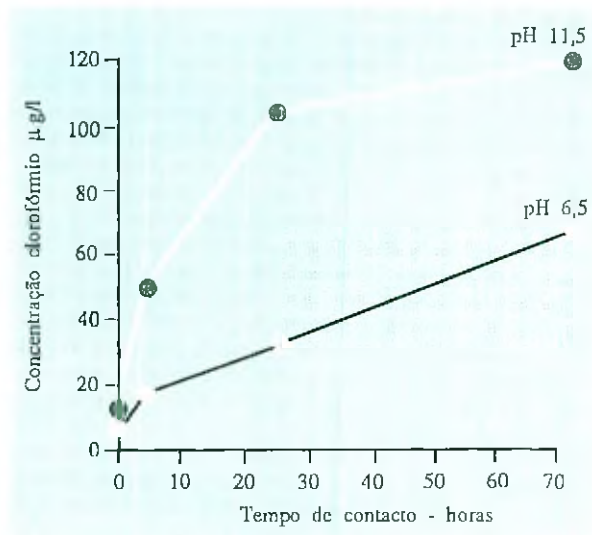
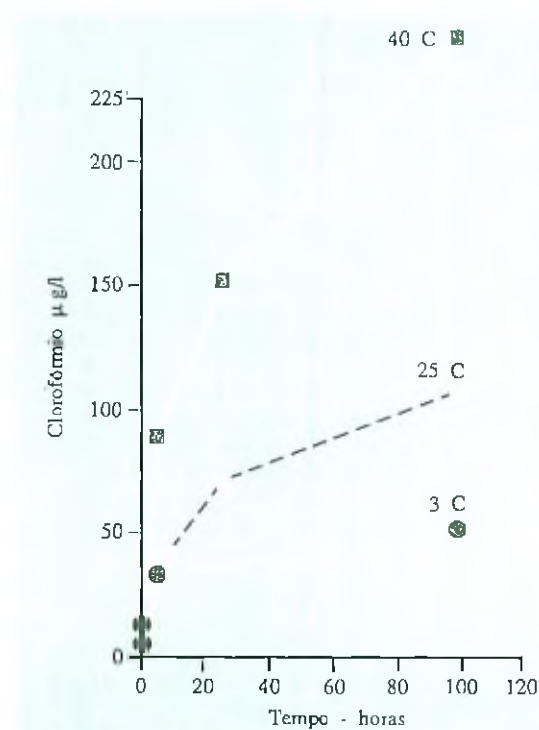


Figura 9
Produção de clorofórmio
pH; 10 mg/l cloro



b) Dióxido de cloro

A utilização de dióxido de cloro tem uma série grande de vantagens em relação ao cloro. Essas vantagens não são apenas relativas à formação de compostos indesejáveis, mas também relativas a condições de eficiência e de operação, tais como efeito bactericida em faixa bastante extensa de pH, acção sobre esporos, destruição de compostos fenólicos, remoção de cor, etc.

Com relação a compostos orgânicos, o dióxido de cloro apresenta as seguintes vantagens principais:

- Não forma tri-halometanos;
- A utilização de dióxido de cloro, mais excesso de cloro (que é o caso mais comum nas estações de tratamento), resulta na formação de menores concentrações de tri-halometanos do que quando se usa apenas cloro (Figura 11).

As desvantagens inerentes à utilização do dióxido de cloro são as seguintes:

- Sendo um produto muito instável, necessita de ser gerado no próprio local.
A reacção de clorito de sódio (na ClO_2) com ácido sulfúrico ou clorídrico produz dióxido de cloro sem a presença de cloro, mas essa reacção não é suficiente. Portanto, o dióxido de cloro é usualmente gerado através da reacção de clorito de sódio com cloro.
Como essa reacção ocorre melhor a pH baixo, um excesso de cloro é usualmente utilizado para reduzir o pH. Essa condição leva à produção de uma mistura de dióxido de cloro com cloro, o que não é interessante, do ponto de vista da produção de tri-halometanos;
- Um dos possíveis produtos da reacção de dióxido de cloro com compostos orgânicos naturais é o ião clorito, cuja toxicidade vem sendo considerada como relativamente alta;
- Custo de operação e utilização bastante alto para as condições nacionais.

c) Cloraminas

A Figura 12 mostra a formação de tri-halometanos quando o cloro livre e as cloraminas são utilizados em função do tempo de contacto.

Uma grande vantagem da utilização de cloraminas é a prevenção da formação de tri-halometanos durante o período de armazenamento e distribuição.

A modificação da cadeia de tratamento deverá, pois, ser acompanhada de uma reflexão sobre o conjunto no seu todo.

Para os compostos organo-halogenados provenientes de águas residuais, a identificação da origem da contaminação deve ser seguida de medidas adaptadas. Estas estarão, em geral, ligadas à aplicação das leis e regulamentos relativos às águas residuais, aos resíduos ou aos estabelecimentos classificados.

A melhoria da qualidade de uma água subterrânea só poderá ser efectuada a longo prazo, pois isso exigirá uma mudança de origem, ou uma mistura com outra origem, ou ainda um tratamento da água.

Os produtos em questão, circulando nos aquíferos, poderão exigir outros tipos de medidas, como seja a continuação da bombagem dos lençóis freáticos contaminados, a fim de manter uma barragem hidráulica e evitar, assim, a deterioração das captações situadas a jusante.

No caso das águas superficiais, passando por estações de tratamento, é importante actuar sobre o ponto de aplicação do desinfectante, dado poder vir

Figura 10
Efeito da concentração de ácidos húmicos
pH 6,7; 25 °C; 10 mg/l cloro

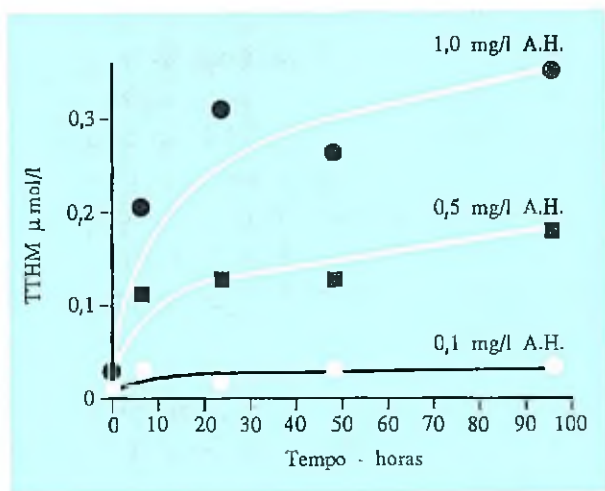
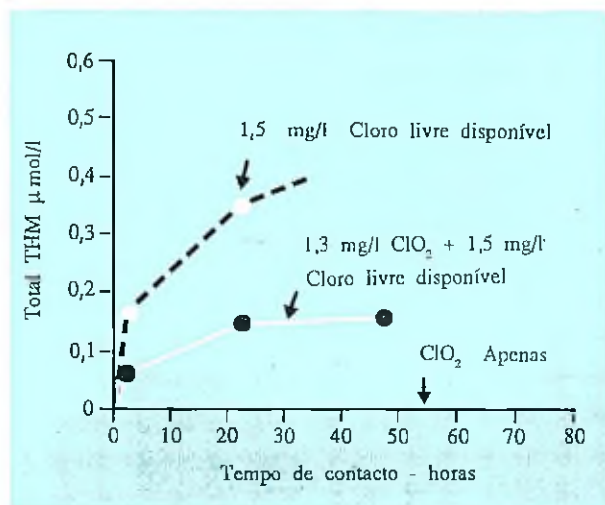


Figura 11
Formação de THM por ClO_2 e excesso de cloro



a influir na concentração total em THMs. Por exemplo, a transferência do ponto de aplicação do cloro da entrada para a saída do tanque de decantação, com redução da concentração de cloro aplicada, origina remoções de THMs da ordem de 76 %.

Esta é uma operação que deve ser tentada em todas as estações de tratamento, uma vez que é bastante provável que parte dos precursores possam ser absorvidos nos flocos removidos no decantador.

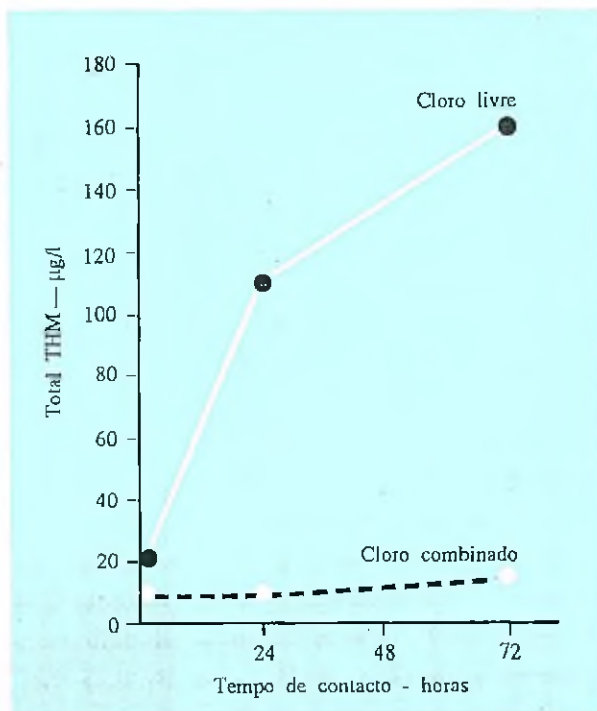
Outro aspecto que deve ser considerado com cuidado pelos operadores ou responsáveis pela qualidade da água distribuída é relativo à variação de concentração dos tri-halometanos durante o armazenamento e no sistema de distribuição.

Tem-se verificado um aumento substancial de tri-halometanos no sistema de distribuição sempre que a água tratada contém cloro residual, precursores ou ambos.

Por exemplo, levantamentos efectuados indicaram um acréscimo de 75 % de tri-halometanos após 7 dias de armazenamento de água a 20 °C. Com temperaturas e tempos de armazenamento maiores demonstrase a tendência de maiores acréscimos na concentração de THMs.

Esta condição demonstra que, se o que realmente se pretende é prover os consumidores de uma protecção contra estes compostos orgânicos, as amostras para análise de tri-halometanos devem ser retiradas directamente dos pontos de consumo.

Figura 12
Comparação entre cloro livre e combinado na formação de THMs



4.3.5. Prioridades e prazos na actuação

A pesquisa de compostos organo-halogenados fará aparecer em certas redes de distribuição valores-limite ultrapassando os fixados nas leis e regulamentos.

Do que ficou dito em 4.3, «Intervenção sanitária», particularmente na avaliação do risco ligada a estes compostos e ainda da variabilidade dos seus teores nas águas, convém, numa primeira análise, interessarmo-nos pela ordem de grandeza das concentrações encontradas, mais do que pela sua comparação estrita com os valores legislados.

As situações correspondendo a francas poluições das águas deverão ser melhoradas rapidamente.

Sendo os casos muito variáveis — poluição accidental, poluição crónica, presença de outros compostos apresentando toxicidade particular —, é difícil definir *a priori* uma posição sanitária única para todas as águas que ultrapasse as concentrações-limite recomendadas.

Sempre que tal aconteça, as autoridades responsáveis deverão apresentar superiormente um *dossier* que descreva de forma detalhada a situação presente, com proposição de medidas de actuação, de que conste, em particular, um programa para melhoria da situação e as modalidades de informação da população e dos intervenientes sanitários.

Sem esperar uma tomada de decisão, é imperativo realçar que os responsáveis dos centros de diálise devem ser rapidamente informados da presença de tais compostos nas águas que alimentam as instalações no âmbito da sua gestão.

Além disso, se o emprego de produtos clorados no tratamento das águas deve respeitar certas regras, permitindo reduzir a formação de produtos secundários, a boa qualidade microbiológica da água deverá continuar a constituir um objectivo prioritário. A consideração e a actuação sobre os riscos a curto prazo deverão sempre anteceder e colocar-se a montante daqueles a longo prazo.

5. Recomendações actuais — que perspectivas futuras?

Embora os tri-halometanos resultem da cloragem, eles não implicam um risco agudo para a saúde aos níveis geralmente encontrados (por via oral, a dose letal do clorofórmio no rato é 120 mg/kg). A sua presença, porém, sugere a necessidade de monitorizar a água distribuída relativamente a estes compostos e a outros compostos organo-halogenados e determinar quais deles podem produzir efeitos crónicos. Há necessidade de desenvolver metodologias analíticas até que a química do processo de cloração esteja completamente estudada e compreendida.

À luz dos conhecimentos actuais, há, porém, uma série de actuações que se poderão recomendar para o aprofundar das razões do aparecimento destes compostos, suas concentrações, possíveis meios para a sua redução e efeitos resultantes da sua ingestão:

- 1) Efectuar campanhas de caracterização e quantificação de compostos orgânicos nos mananciais utilizados para abastecimento de água potável considerados importantes. Deve ser dada prioridade a origens superficiais situadas em áreas altamente industrializadas, áreas densamente habitadas, áreas agrícolas e áreas cobertas por vegetação intensa. Como segunda prioridade, devem ser consideradas as origens subterrâneas;
- 2) Efectuar campanhas de caracterização e quantificação de compostos orgânicos na água de abastecimento público, principalmente nos sistemas que utilizam origens superficiais, nas áreas consideradas prioritárias no item anterior;
- 3) Em função dos levantamentos efectuados, verificar a necessidade de promover estudos relativos à complementação da legislação vigente, visando a protecção do utilizador dos sistemas de distribuição de água potável dos possíveis efeitos da ingestão de compostos tóxicos e ou carcinogénicos;
- 4) Em função dos levantamentos efectuados, realizar estudos de tratabilidade, visando a remoção e controle dos compostos orgânicos por processos, operações unitárias e sistemas considerados viáveis dentro da realidade técnico-económico-social de Portugal;
- 5) Desenvolver programas de investigação para determinar, dentro das condições nacionais, os efeitos secundários dos sistemas de tratamento de água sobre a qualidade da água. Os aspectos a serem considerados são os seguintes:
 - Formação de subprodutos gerados pela aplicação de oxidantes, tais como ozono, e pela aplicação de cloraminas;
 - Remoção de oligoelementos essenciais nos sistemas de tratamento utilizados na destruição de traços de compostos orgânicos;
- 6) Divulgar os trabalhos de investigação, orientando os projectistas e os gabinetes de consultoria no sentido de dotar as estações de tratamento de água com flexibilidade suficiente, principalmente no que concerne aos desinfecantes utilizados e respectivos pontos de aplicação;
- 7) Orientar e estimular os operadores e responsáveis por estações de tratamento e sistemas de distribuição de água no sentido de que identifiquem as concentrações de compostos orgânicos, principalmente tri-halometanos, nas diversas etapas do tratamento e sistemas de distribuição e procurem minimizar a formação desses compostos através de alterações que considerem viáveis nos sistemas que operam.

Na próxima década esperam-se enormes avanços no conhecimento dos compostos orgânicos presentes na água e no seu significado em termos de saúde.

Cientistas de muitos países encontram-se fortemente motivados para conduzir tais investigações e têm já à sua disposição muitos dos instrumentos necessários para tal tarefa. Isto inclui não só técnicas analíticas avançadas e novos métodos de avaliação da toxicidade, mas também uma série de equipamento necessário ao manuseamento de toda uma informação que irá sendo gerada.

Os custos deste trabalho serão significativos e uma cooperação internacional de alto nível é desejável, a fim de evitar duplicações desnecessárias, bem como o desenvolvimento, sempre que possível, de um banco de dados internacional de referência, contemplando as séries analíticas e a informação toxicológica sobre os químicos ambientais. É evidente que para avaliar os riscos associados a uma substância química determinada na água de consumo também será necessária informação sobre o total ingerido pelo ser humano do referido produto por todas as outras vias (ar, alimentos, ambiente de trabalho, etc.).

Quando é reconhecida a presença de uma situação inaceitável, deverão ser empreendidas medidas que poderão envolver modificações na água ou nos processos de tratamento dos efluentes, uso de materiais alternativos, introdução de medidas mais rigorosas de controle da poluição ou, em última análise, mudanças drásticas no tipo de origem em utilização. Poderá também ser necessário definir valores máximos admissíveis — VMA — para substâncias particulares detectadas.

Os aspectos multidisciplinares envolventes de tal tarefa são reconhecidos como imprescindíveis para uma estreita colaboração, no presente e no futuro, entre especialistas da água e da área médica.

□ Bibliografia

BELLAR, T. A., et al.
The occurrence of organohalides in chlorinated drinking-waters.
«Journal AWWA», vol. 66, December 1974, pp. 703-706.

DASSONVILLE, G.
Eau potable et cancer, T. S. M.
«L'Eau», n.º 2, pp. 97-100, février 1985.

ENVIRONNEMENT ET SANTÉ
La Charte européenne et son commentaire.
In Première conférence européenne sur l'environnement et la santé, Frankfurt, 7-8 décembre 1989, publications régionales de l'OMS, série européenne, n.º 35.

FIELDING, M. MERIC, e PACKAM, R. F.
Organic compounds in drinking water and public health.
«Journal of the Inst. of Water Eng. and Scientists», 31 (5), 1977, pp. 353-375.

GOUVEIA, M. L., e GRANCHIO, M. A.
Abordagem metodológica para monitorização de tri-halometanos em águas de consumo e seus efeitos na saúde, comunicação apresentada ao SISIPPA, APRIL, Lisboa, 1985.

GOUVEIA, M. L.
Normas de qualidade da água destinada ao consumo humano: 1 — Bases conceptuais.
«Revista Portuguesa de Saúde Pública», n.ºs 3-4, Julho-Dezembro de 1986.
2 — Conteúdo funcional das directrizes da OMS e directiva da CEE.
«Revista Portuguesa de Saúde Pública», Outubro-Dezembro de 1989.

LELYVELD, H., e ZOETEMAN, B. C. J.
Water supply and health.
Studies in environmental science 12.
Proceedings of an international symposium, The Netherlands, 27-29 August, 1980.

MONTIEL, A. J.
Les halomethanes dans l'eau — formation et élimination, ed. CIFE, 1980.

□ Résumé

PRINCIPES FONDAMENTAUX POUR UNE STRATÉGIE D'ABORDAGE DE LA POLLUTION ORGANIQUE — LE CAS DES ORGANO-HALOGÈNES VOLATILES

La complète caractérisation de la matière organique des eaux de consommation n'en est encore qu'à ses débuts, en résultat de son extraordinaire variété et complexité.

Les principes énoncés dans cet article comportent une vue panoramique actuelle ainsi que l'abordage prévu pour la future évaluation de la micropollution organique des eaux de consommation, notamment en ce qui concerne les composés organo-halogènes volatiles.

Ce travail analyse, entre autres, des aspects tels que les corrélatons avec la santé et l'évaluation de risques, la sélection d'indicateurs et les groupes actuels de micropollués.

Parmi les différentes conclusions on souligne l'aspect de la coopération multidisciplinaire, intersectorielle et internationale reconnue indispensable, au cours de la prochaine décennie, pour l'obtention d'une connaissance intégrale des éléments organiques présents dans l'eau ainsi que d'une compréhension de leur signification sanitaire.

□ Summary

BASIC PRINCIPLES FOR A STRATEGIC APPROACH TO ORGANIC POLLUTION — THE CASE OF VOLATILE ORGANO-HALOGENS

Complete characterization of the organic substance of consumer water is still incipient due to its extraordinary variety and complexity.

This article offers a panoramic view of present situation and a prospective approach for future evaluation of organic micropollution of consumer waters, namely where volatile organo-halogens are concerned.

It also analyzes issues such as their co-relationship with health, risk evaluation, selection of indicators and present-day micro-pollutant groups.

Among different conclusions the article highlights the need for multidisciplinary, intersectoral and international cooperation, deemed indispensable during the next decade for a successful acquisition of integral knowledge of the organic elements present in water and perception of their significance healthwise.