

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental

AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS HALOGENADOS EM ÁGUA E AR DE PISCINAS

Raquel Viana de Azevedo Maia

Orientadora: Prof. Doutora Maria Manuela Barbosa Correia (ISEP)

Co-orientadora: Prof. Doutora Isabel Maria Brás Pereira (ISEP)

PORTO

2012

Agradecimentos

Quero expressar os meus melhores agradecimentos e o meu profundo reconhecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a concretização deste trabalho.

À Doutora Manuela Correia e à Doutora Isabel Brás agradeço a orientação científica, o incentivo, a confiança depositada, a disponibilidade e o apoio ao longo de todo o trabalho. Agradeço também ao Doutor Gilberto Pinto pela orientação na realização e interpretação dos resultados dos planeamentos experimentais realizados.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, ao Grupo de Reação e Análises Químicas (GRAQ), ao NITAE/CIETI e ao Centro de Estudos de Águas (CEA) do Instituto Superior de Engenharia do Porto agradeço a disponibilização das instalações e de todos os recursos postos à disposição, durante a execução prática deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, quero agradecer pelo apoio incondicional, compreensão nos momentos de maior indisponibilidade minha, e por estarem sempre presentes.

Por fim, queria agradecer a todos os meus amigos que sempre estiveram presentes aconselhando-me e incentivando-me com carinho e dedicação.

Resumo

A procura de piscinas para a prática de atividades desportivas, recreativas e/ou terapêuticas tem sofrido um aumento gradual ao longo do tempo. No entanto, nas piscinas existem vários perigos associados à sua utilização.

Relativamente aos perigos químicos, a utilização de desinfetantes à base de cloro, bromo ou compostos derivados vai, por um lado, inativar microrganismos patogénicos mas, por outro, dar origem a subprodutos ao reagir com compostos orgânicos presentes na água. Os trihalometanos são um exemplo de subprodutos que se podem formar e, entre os compostos principais, estão o clorofórmio (TCM), bromodiclorometano (BDCM), clorodibromometano (CDBM) e bromofórmio (TBM).

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de trihalometanos em água e ar de piscinas e a sua aplicação a um conjunto de amostras. Para a análise dos compostos, foi utilizada a microextração em fase sólida no espaço de cabeça (HS-SPME) com posterior quantificação dos compostos por cromatografia gasosa com detetor de captura eletrónica (GC-ECD).

Foi realizada uma otimização das condições de extração dos compostos em estudo em amostras de água, através da realização de dois planeamentos experimentais. As condições ótimas são assim obtidas para uma temperatura de extração de 45°C, um tempo de extração de 25 min e um tempo de dessorção de 5 min.

Foram analisadas amostras de águas de piscina cedidas pelo Centro de Estudos de Águas, sendo avaliada a aplicação da técnica HS-SPME e o efeito de matriz. O modo como se manuseiam as soluções que contêm os compostos em estudo influencia os resultados devido ao facto destes serem bastante voláteis. Concluiu-se também que existe efeito de matriz, logo a concentração das amostras deverá ser determinada através do método de adição de padrão.

A caracterização da água de piscinas interiores permitiu conhecer a concentração de trihalometanos (THMs). Foram obtidas concentrações de TCM entre 4,5 e 406,5 µg/L sendo que apenas 4 das 27 amostras analisadas ultrapassam o valor limite imposto pelo Decreto-Lei nº306/2007 (100 µg/L) no que diz respeito a águas de consumo humano e que é normalmente utilizado como valor indicativo para a qualidade das águas de piscina.

Relativamente à concentração obtida no ar de uma piscina interior, foi detetada uma concentração média de 224 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCM, valor muito abaixo dos 10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ impostos pelo Decreto-lei nº24/2012, como valor limite para exposição profissional a agentes químicos.

Palavras-Chave: Desinfecção, Piscinas, Trihalometanos, Subprodutos de desinfecção

Abstract

Demand for pools to practice sportive, recreational and/or therapeutic activities has shown a gradual increase over time. However, in the swimming pools there are several hazards associated with their use.

Relatively to chemical hazards, the use of chlorine, bromide or derivatives as disinfectant will, on one hand, inactivate pathogenic microorganisms but, on the other hand, will react to form by-products with organic compounds present in water. The trihalomethanes are an example of by-products which can be formed, and the compounds most commonly detected are chloroform (TCM), bromodichloromethane (BDCM), chlorodibromomethane (CDBM) and bromoform (TBM).

This study aimed to develop an analytical methodology for the determination of trihalomethanes in water and air of swimming pools and its application to a set of samples. For the analysis of the compounds, it was used the headspace with solid phase microextraction technique (HS-SPME) and subsequent quantification of the compounds by gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD).

It was analyzed samples of swimming pool water provided by the Centro de Estudos de Águas and it was evaluated the application of HS-SPME technique and matrix effect. The handling of the solutions containing the compounds in study influences the results because they are quite volatile. It was also concluded that there is matrix effect, so the concentration of the samples should be determined by the method of standard addition.

An optimization of the conditions of extraction was performed for the THMs, applied to water samples through two experimental designs. The best conditions were obtained for an extraction temperature of 45°C, an extraction time of 25 min and a desorption time of 5 min.

Characterization of water of some indoor swimming pools allowed us to know the concentration of trihalomethanes (THMs). Values between 4.5 and 406.5 µg/L of TCM were found in the water pool and only 4 of the 27 samples exceeded the limit of 100 µg/L imposed by Decreto-Lei nº306/2007 for human consumption water.

For the values determined in the air, it was detected an average concentration of 224 µg/m³ of TCM, a value quite below the 10,000 µg/m³ imposed by the Directive 2000/39/CE as an indicative occupational exposure limit value.

Keywords: Disinfection, Swimming Pools, Trihalomethanes, Disinfection Byproducts

Índice

Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xiii
Lista de Siglas e Símbolos.....	xvii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivos.....	1
2 Estado da Arte.....	3
2.1 Principais Contaminantes e Meios de Descontaminação na Piscina ..	3
2.1.1 Ar fresco.....	3
2.1.2 Banhistas.....	4
2.1.3 Água fresca.....	4
2.1.4 Produtos químicos.....	4
2.1.5 Renovação de ar.....	4
2.1.6 Renovação de água.....	5
2.2 Processo de Desinfecção de Águas de Piscina e Formação de Subprodutos.....	5
2.3 Trihalometanos.....	6
2.3.1 Formação dos trihalometanos.....	7
2.3.2 Fatores que influenciam a formação de trihalometanos.....	9
2.3.3 Exposição aos trihalometanos.....	10
2.3.3.1 Ingestão.....	12
2.3.3.2 Inalação.....	12
2.3.3.3 Absorção cutânea.....	12
2.3.4 Perigos associados aos trihalometanos.....	13
2.3.5 Estudos realizados.....	13

2.3.5.1	Trihalometanos na água de piscinas	14
2.3.5.2	Trihalometanos no ar das piscinas	16
2.3.5.3	Outros estudos	18
2.4	Enquadramento Legal	18
2.4.1	Legislação nacional	18
2.4.2	Legislação internacional	20
2.5	Métodos Analíticos	21
2.5.1	Técnicas de extração	23
2.5.2	Análise cromatográfica	24
3	Parte Experimental	25
3.1	Determinação de THMs na Água de Piscinas	25
3.1.1	Reagentes, material e equipamento utilizado.....	25
3.1.2	Preparação dos padrões para a calibração.....	25
3.1.3	Amostragem.....	26
3.1.4	Método de extração	27
3.1.4.1	Otimização de fatores	27
3.1.4.2	Procedimento de extração	27
3.1.5	Condições cromatográficas	28
3.2	Determinação de THMs no Ar de Piscinas Cobertas.....	29
3.2.1	Método HS-SPME.....	30
3.2.1.1	Reagentes, material e equipamento utilizado.....	30
3.2.1.2	Preparação das soluções padrão	30
3.2.1.3	Amostragem	31
3.2.1.4	Método de extração	31
3.2.1.5	Condições cromatográficas.....	32
3.2.2	Tubos de adsorção	32
3.2.2.1	Reagentes, material e equipamento utilizado.....	32
3.2.2.2	Preparação das soluções padrão	32
3.2.2.3	Amostragem	33

3.2.2.4	Método de extração	34
3.2.2.5	Condições cromatográficas.....	34
3.3	Determinação de Outros Parâmetros	34
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Otimização dos Fatores de Extração de THMs em amostras de Água Utilizando a Técnica HS-SPME.....	37
4.2	Análise de THMs em Amostras de Água de Piscina.....	44
4.2.1	Curvas de calibração relativa à aplicação da técnica HS-SPME na água	45
4.2.1.1	Limites de detecção e quantificação.....	49
4.2.2	Variação na resposta obtida para uma solução padrão de THMs ao longo do tempo	51
4.2.3	Resultados obtidos para amostras de águas de piscina	53
4.3	Curvas de Calibração para o Ar	59
4.3.1	Método HS-SPME.....	59
4.3.2	Tubos de adsorção	61
4.4	Análise de THMs em Amostras de Água e Ar de Piscinas Recolhidas em Simultâneo.....	64
4.4.1	Principais características da piscina estudada	64
4.4.2	Análise das amostras de água de piscina recolhidas em 4 pontos de amostragem pelo método de adição de padrão	64
4.4.3	Caracterização físico-química das amostras.....	66
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	69
	Referências.....	71
	ANEXO A – Valores relativos às curvas de calibração.....	77
	ANEXO B – Variação da resposta de um padrão para cada coluna em vários dias diferentes.....	83
	ANEXO C – Valores obtidos por adição de padrão.....	87
	ANEXO D – Valores relativos à curva de calibração do ar pelo método HS-SPME.....	111

ANEXO E – Valores relativos à curva de calibração do ar através do método dos tubos de adsorção 113

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema representativo dos fatores contaminantes em piscinas cobertas e a sua descontaminação (adaptado de Beleza et al, 2007)	3
Figura 2 – Precursores orgânicos para a formação dos THMs (Pereira, 2007)	8
Figura 3 – Formação do clorofórmio através da metilcetona segundo a reação de halogenação (Pereira, 2007)	8
Figura 4 – Ilustração do mecanismo de formação dos THMs através da degradação de ácido húmico (Pereira, 2007)	9
Figura 5 – Esquema representativo dos meios de exposição (adaptado de Dyck et al., 2011)	11
Figura 6 – Esquema representativo do a) suporte e fibra e b) detalhe da fibra (Gallardo et al., 2009).....	23
Figura 7 – Cartuchos contendo carvão ativado (Pastorello, 2008)	24
Figura 8 – Esquema representativo dos pontos de amostragem para a recolha da água de piscina a) vista superior e b) vista em corte da piscina.....	26
Figura 9 – Imagem relativa à extração dos THMs pelo método HS-SPME para águas de piscina.....	28
Figura 10 – Imagem da bomba de amostragem de ar AirChek 2000	30
Figura 11 – Esquema representativo dos pontos de amostragem para a recolha de ar da piscina a) vista superior e b) vista em corte da piscina.....	31
Figura 12 – Representação esquemática dos tubos de carvão ativado (Supelco, 1997).....	32
Figura 13 – Diagrama de Pareto para o primeiro planeamento experimental realizado	40
Figura 14 – Gráfico de efeitos principais para o primeiro planeamento experimental	40
Figura 15 – Diagrama de Pareto para o segundo planeamento experimental realizado.....	43
Figura 16 – Gráfico de efeitos principais para o segundo planeamento experimental	43
Figura 17 – Cromatograma obtido para uma solução com 100 µg/L de THMs para a coluna TG-5MS e ZB-XLB.....	45
Figura 18 – Curvas de calibração do TCM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias	46
Figura 19 – Curvas de calibração do BDCM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias	46

Figura 20 – Curvas de calibração do CDBM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias	46
Figura 21 – Curvas de calibração do TBM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias.	47
Figura 22 – Curvas de calibração do TCM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias	47
Figura 23 – Curvas de calibração do BDCM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias	48
Figura 24 – Curvas de calibração do CDBM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias	48
Figura 25 – Curvas de calibração do TBM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias.	48
Figura 26 – Representação da variação das respostas do TCM ao longo do tempo para uma solução de 250 µg/L na coluna TG-5MS	51
Figura 27 - Representação da variação das respostas do BDCM, CDBM e TBM ao longo do tempo para uma solução de 250 µg/L na coluna TG-5MS.....	51
Figura 28 – Representação da variação das respostas do TCM ao longo do tempo para uma solução de 50 µg/L na coluna ZB-XLB	52
Figura 29 - Representação da variação das respostas do BDCM, CDBM e TBM ao longo do tempo para uma solução de 50 µg/L na coluna ZB-XLB.....	52
Figura 30 – Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração, pelo método de adição de padrão e pelo laboratório externo referentes à coluna TG-5MS	55
Figura 31 – Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração, pelo método de adição de padrão e pelo laboratório externo referentes à coluna ZB-XLB	57
Figura 32 - Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração e pelo método de adição de padrão para outras amostras cegas	58
Figura 33 – Curva de calibração do TCM no ar pela técnica HS-SPME	59
Figura 34 – Curva de calibração do BDCM no ar pela técnica HS-SPME.....	59
Figura 35 – Curva de calibração do CDBM no ar pela técnica HS-SPME.....	60
Figura 36 – Curva de calibração do TBM no ar pela técnica HS-SPME.....	60
Figura 37 – Cromatograma referente à injeção do solvente CS ₂	61
Figura 38 – Cromatograma referente à camada de amostragem (A) do tubo de adsorção na realização de um branco	62
Figura 39 – Cromatograma referente à camada de controlo (B) do tubo de adsorção na realização de um branco	62

Figura 40 – Cromatograma referente ao padrão de 100 ppm de TCM.....	63
Figura 41 – Curva de calibração referente ao TCM no ar.....	63
Figura 42 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PA.....	65
Figura 43 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PB.....	65
Figura 44 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PC.....	65
Figura 45 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PD.....	66
Figura C.1 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 1.....	87
Figura C.2 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 3.....	88
Figura C.3 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 4.....	89
Figura C.4 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 5.....	90
Figura C.5 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 6.....	91
Figura C.6 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 7.....	92
Figura C.7 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 8.....	93
Figura C.8 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 9.....	94
Figura C.9 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 10.....	95
Figura C.10 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 11.....	96
Figura C.11 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 12.....	97

Figura C.12 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 13.....	98
Figura C.13 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 15.....	99
Figura C.14 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 16.....	100
Figura C.15 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 17.....	101
Figura C.16 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 18.....	102
Figura C.17 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 19.....	103
Figura C.18 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 20.....	104
Figura C.19 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra A	105
Figura C.20 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra B	106
Figura C.21 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra C.....	107

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Principais trihalometanos encontrados no ar e água das piscinas e respectivas fórmulas, estruturas químicas e propriedades físico-químicas	7
Tabela 2 - Consumo diário de clorofórmio por ingestão, inalação e absorção cutânea pelos diferentes utentes (Beech, 1980 em Sá, 2005)	11
Tabela 3 - Classificação do potencial cancerígeno nos humanos dos diferentes trihalometanos (IARC, 1999a; IARC, 1999b)	13
Tabela 4 - Concentração de trihalometanos presentes na água de piscinas em diversos estudos realizados (adaptado de WHO, 2006)	15
Tabela 5 - Concentração de trihalometanos presentes no ar de piscinas em diversos estudos realizados (adaptado de WHO, 2006)	17
Tabela 6 – Valores limite para os THMs na água para consumo humano e para a exposição profissional a agentes químicos em várias referências internacionais	20
Tabela 7 – Condições de extração e análise dos THM's na água e ar de piscinas referidas em diferentes artigos	22
Tabela 8 - Condições de operação do GC-ECD com SPME	29
Tabela 9 - Condições de operação do GC-FID	34
Tabela 10 – Equipamento realizado para a determinação dos parâmetros analisados e respetivos métodos analíticos	35
Tabela 11 – Condições de extração para a análise de THMs em águas de consumo humano utilizando a técnica HS-SPME	37
Tabela 12 – Valores atribuídos aos níveis para cada fator no primeiro planeamento experimental	38
Tabela 13 – Representação das respostas obtidas no primeiro planeamento experimental realizado	39
Tabela 14 – Valores atribuídos aos níveis para cada fator no segundo planeamento experimental	41
Tabela 15 – Representação das respostas obtidas no segundo planeamento experimental realizado	42
Tabela 16 – Tempos de retenção registados para as duas colunas utilizadas	44
Tabela 17 – Retas de calibração para os diferentes trihalometanos e respetivos limites de deteção (LD) e quantificação (LQ) para a coluna TG-5MS	49

Tabela 18 – Retas de calibração para os diferentes trihalometanos e respetivos limites de deteção (LD) e quantificação (LQ) para a coluna ZB-XLB.....	50
Tabela 19 – Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração, da aplicação do método de adição de padrão e o resultado referente ao laboratório externo na coluna TG-5MS	54
Tabela 20 – Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração, da aplicação do método de adição de padrão e o resultado referente ao laboratório externo na coluna ZB-XLB	56
Tabela 21 - Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração e da aplicação do método de adição de padrão a amostras cegas na coluna ZB-XLB	58
Tabela 22 – Valores referentes ao coeficiente de correlação, limite de deteção e de quantificação para as retas de calibração obtidas através da aplicação da técnica HS-SPME ao ar.....	60
Tabela 23 – Concentrações de TCM obtidas pelo método de adição padrão nas amostras recolhidas na piscina	66
Tabela 24 – Resumo da caracterização físico-química da água e ar da piscina.....	67
Tabela A.1 - Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 23.05.2012 na coluna TG-5MS	77
Tabela A.2 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 30.05.2012 na coluna TG-5MS	78
Tabela A.3 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 11.06.2012 na coluna ZB-XLB	79
Tabela A.4 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 13.06.2012 na coluna ZB-XLB	80
Tabela A.5 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 25.06.2012 na coluna ZB-XLB	81
Tabela B.1 – Variação da resposta de um padrão de 250 µg/L na coluna TG-5MS	83
Tabela B.2 – Variação da resposta de um padrão de 50 µg/L na coluna ZB-XLB	84
Tabela C.1 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 1 na coluna TG-5MS	87
Tabela C.2 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 3 na coluna TG-5MS	88

Tabela C.3 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 4 na coluna TG-5MS	89
Tabela C.4 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 5 na coluna TG-5MS	90
Tabela C.5 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 6 na coluna TG-5MS	91
Tabela C.6 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 7 na coluna TG-5MS	92
Tabela C.7 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 8 na coluna ZB-XLB	93
Tabela C.8 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 9 na coluna ZB-XLB	94
Tabela C.9 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 10 na coluna ZB-XLB	95
Tabela C.10 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 11 na coluna ZB-XLB..	96
Tabela C.11 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 12 na coluna ZB-XLB..	97
Tabela C.12 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 13 na coluna ZB-XLB..	98
Tabela C.13 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 15 na coluna ZB-XLB..	99
Tabela C.14 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 16 na coluna ZB-XLB	100
Tabela C.15 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 17 na coluna ZB-XLB	101
Tabela C.16 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 18 na coluna ZB-XLB	102
Tabela C.17 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 19 na coluna ZB-XLB	103
Tabela C.18 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 20 na coluna ZB-XLB	104
Tabela C.19 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra A na coluna ZB-XLB .	105

Tabela C.20 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra B na coluna ZB-XLB. 106

Tabela C.21 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra C na coluna ZB-XLB. 107

Tabela C.22 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PA na coluna ZB-XLB108

Tabela C.23 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PB na coluna ZB-XLB108

Tabela C.24 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PC na coluna ZB-XLB109

Tabela C.25 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PD na coluna ZB-XLB109

Tabela D.1 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no ar pelo método HS-SPME 111

Tabela E.1 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao TCM no ar pelo método dos tubos de adsorção 113

Lista de Siglas e Símbolos

APP	Associação Portuguesa de Piscinas
BDCM	Bromodiclorometano
C	Concentração estabelecida para o clorofórmio no ar (ppm)
CAS	<i>Chemical Abstract Service Registry Number</i>
CDBM	Clorodibromometano
CEA	Centro de Estudos de Águas
CI	Carbono Inorgânico
CNQ	Conselho Nacional da Qualidade
COT	Carbono Orgânico Total
CRSP	Centro Regional de Saúde Pública
CT	Carbono Total
CV	Coefficiente de variação
D	Massa volúmica do TCM (g/mL)
D.L.	Decreto-lei
D.R.	Decreto Regulamentar
DAI	Injeção direta (<i>Direct Aqueous Injection</i>)
DGS	Direção Geral de Saúde
ECD	Detetor de captura eletrónica (<i>Electron Capture Detetor</i>)
FID	Detetor de ionização de chama (<i>Flame Ionization Detetor</i>)
GC	Cromatografia gasosa (<i>Gas Chromatography</i>)
GRAQ	Grupo de Reação e Análises Químicas
HS	Espaço de cabeça (<i>Headspace</i>)
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
INRS	<i>Institut National de la Recherche Scientifique</i>
INSA	Instituto Nacional de Saúde Ambiental
LD	Limite de Detecção

LLE	Extração líquido-líquido (<i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
LQ	Limite de Quantificação
M	Massa molar do TCM (g/mol)
m	Declive da reta de calibração
MS	Espectrometria de massa (<i>Mass Spectrometry</i>)
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
P	Pressão (mmHg)
P&T	Purga e armadilha (<i>Purge and trap</i>)
PDMS	Polidimetilsiloxano
R	Coefficiente de correlação
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>)
$S_{y/x}$	Desvio padrão residual da curva de calibração
T	Temperatura (K)
TBM	Tribromometano ou bromofórmio
TCM	Triclorometano ou clorofórmio
THMs	Trihalometanos
U.S. HHS	<i>United States Department of Health and Human Services</i>
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
V	Volume de TCM (μL) a adicionar de modo a obter uma concentração C
V_{ar}	Volume de ar extraído na amostragem (L)
$V_{\text{ar corrigido}}$	Volume de ar extraído na amostragem (L) corrigido a 25°C e 760mmHg
V_{CS_2}	Volume de dissulfureto de carbono (mL)
WHO	Organização Mundial de Saúde (<i>World Health Organization</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento

Desde sempre que a vida humana está interligada à conquista e utilização do meio aquático, quer por necessidades higiénicas e utilitárias quer por necessidades lúdicas e desportivas (Lima, 2006). A natação é um exercício importante e tem sido recomendada no mundo inteiro sendo um desporto preferido por pessoas de várias idades e de ambos os sexos.

O setor das piscinas em Portugal tem vindo a registar uma evolução significativa, apresentando cerca de 60 000 piscinas, contabilizando as piscinas para uso público e privado (APP, 2009). A prática de atividades aquáticas em Portugal é inferior à de países como a França que possui cerca de um milhão de piscinas, a Espanha com quase 800 000 piscinas e a Alemanha com 650 000 instalações públicas e privadas (APP, 2009). Entretanto, continua a verificar-se um aumento gradual da procura de piscinas para atividades desportivas, recreativas e terapêuticas (Pedroso, 2009).

O interesse na avaliação da qualidade da água e do ar de piscinas a nível mundial prende-se com o facto de poderem existir compostos nas piscinas que apresentam riscos para a saúde pública, já que alguns são considerados possíveis carcinogénicos ou que podem, de outro modo, afetar a saúde dos utentes. Por esta razão, os padrões de exigência quanto à qualidade da água e do ar nas piscinas são cada vez maiores e as lacunas referentes à legislação aplicável para piscinas ainda são bastante grandes.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a implementação e validação de uma metodologia analítica que permita determinar a concentração de trihalometanos na água e no ar de piscinas, verificando se os valores obtidos estão dentro dos valores recomendados. Para isso, foi realizada uma otimização das condições de extração dos trihalometanos na água usando planeamento fatorial com planos a 2 níveis e réplicas no centro e nos vértices.

2 Estado da Arte

Neste capítulo apresentar-se-ão os principais contaminantes que podem ser encontrados numa piscina, o processo de desinfecção e formação de subprodutos e os compostos em estudo (trihalometanos), referindo trabalhos anteriormente realizados por vários autores. De seguida, será abordado o enquadramento legal referente às piscinas e, por fim, apresentar-se-á uma breve revisão acerca dos métodos analíticos mais usados para a determinação dos trihalometanos.

2.1 Principais Contaminantes e Meios de Descontaminação na Piscina

O prazer de se frequentar uma piscina não pode esconder o facto de existirem perigos, nomeadamente a nível de riscos microbiológicos e riscos associados aos subprodutos da desinfecção da água.

Na Figura 1 estão representados os principais contaminantes em piscinas cobertas e os principais meios de descontaminação.

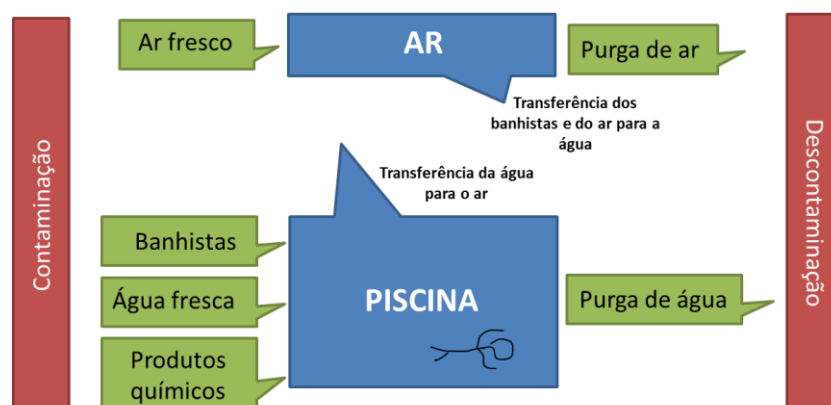


Figura 1 – Esquema representativo dos fatores contaminantes em piscinas cobertas e a sua descontaminação (adaptado de Beleza et al, 2007)

2.1.1 Ar fresco

A contaminação pelo ar fresco depende da natureza do ar exterior. Zonas com elevado tráfego e zonas industriais são mais propícias para a contaminação do ar sendo necessários cuidados adicionais (Beleza et al, 2007).

No caso de piscinas cobertas, um deficiente tratamento de filtração do ar também poderá originar uma contaminação.

2.1.2 Banhistas

Os banhistas são a principal fonte de contaminação. Componentes azotados, particularmente o amoníaco, excretado pelos banhistas através do suor, urina, fezes, secreções das vias respiratórias, perfumes, cosméticos, etc. reagem com os desinfetantes utilizados nas piscinas de modo a gerar subprodutos (Beleza *et al*, 2007).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006), o suor tem, em média, cerca de 1 g/L de compostos azotados principalmente sob a forma de ureia, amónia, aminoácidos e creatinina. Para além disso, estima-se que um banhista liberte entre 25 a 77,5 mL de urina (WHO, 2006).

Como tal, espera-se que o banhista, por iniciativa própria, tome as devidas precauções de modo a minimizar a sua contribuição para a contaminação do sistema. Medidas como a utilização de touca e o duche antes da entrada na piscina são já obrigatórias na maior parte das piscinas.

2.1.3 Água fresca

A água fresca ou de compensação geralmente não contribui para a contaminação pois é de obrigação legal utilizar, nas piscinas de uso público, água própria para o consumo humano (Beleza *et al*, 2007). A água deve assim satisfazer os requisitos exigidos pelo Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto.

2.1.4 Produtos químicos

Todos os produtos químicos podem ser contaminantes e, por isso, deverão ser utilizados apenas quando necessário e na medida certa de modo a não haver uma utilização abusiva.

Os desinfetantes utilizados para o tratamento da água são os principais produtos químicos que formam subprodutos que interferem com a qualidade da água e do ar nas piscinas (Beleza *et al.*, 2007).

2.1.5 Renovação de ar

De modo a evitar a acumulação de contaminantes no ar, é obrigatória a renovação do ar ao abrigo do Decreto-Lei nº 79/2006 de 4 de abril. De acordo com este decreto lei, o caudal mínimo de ar novo em piscinas é de $10 \text{ m}^3/(\text{h.m}^2)$ aplicável a piscinas cobertas com mais de 500 m^2 de área útil edificada (Decreto-Lei nº79/2006 de 4 de abril; Pedroso, 2009).

É obrigatória a realização de auditorias de qualidade do ar interior de 2 em 2 anos, estando incluídas nessas auditorias a verificação da qualidade do ar e a avaliação das condições higiénicas das instalações de tratamento do ar, nomeadamente, as condutas e os filtros (Beleza *et al.*, 2007).

2.1.6 Renovação de água

A água da piscina, de um modo geral, vai estar sempre num circuito fechado sendo que neste está incluído o tratamento da água. Existe, portanto, um caudal de recirculação que vai depender do tipo de piscina, das condições de ocupação e da eficiência do tratamento da água (Beleza *et al.*, 2007).

Quando a renovação da água é feita de modo satisfatório e o tratamento da água (filtração e desinfeção) é feito de acordo com as boas práticas de operação, não é necessário esvaziar a piscina e voltar a enchê-la. Este procedimento só é necessário em casos graves de contaminação química ou bacteriológica (Beleza *et al.*, 2007).

2.2 Processo de Desinfeção de Águas de Piscina e Formação de Subprodutos

Os processos de desinfeção têm como intuito a destruição ou inativação de organismos patogénicos. Este mecanismo de destruição dos microrganismos depende do tipo de desinfetante. Embora os mecanismos não sejam suficientemente claros, parece que a maioria dos desinfetantes atua destrutivamente sobre a proteína das células, inativando os sistemas enzimáticos críticos (Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000).

Uma grande variedade de desinfetantes está disponível para a desinfeção de piscinas. Entre eles destacam-se a desinfeção com derivados do cloro, derivados do bromo, ozono, sais de cobre, sais de amónio quaternário, radiação ultravioleta, processos eletrolíticos, entre outros (Beleza *et al.*, 2007).

Embora a desinfeção da água possa ser realizada por diversos meios, a utilização do cloro e seus derivados tem sido a mais difundida em função da sua facilidade de aplicação, menor custo, alta eficiência e o facto de apresentar um residual resistente (Panyakapo *et al.*, 2008). O cloro pode ser adicionado às piscinas na forma de cloro gasoso, hipoclorito de cálcio ou de sódio, ácido tricloroisocianúrico, entre outros (Dyck *et al.*, 2011).

Todos os desinfetantes à base de cloro geram ácido hipocloroso (HClO) ao reagir com a água, sendo esta a forma ativa do cloro com maior capacidade de desinfecção, destruindo as paredes celulares dos microrganismos (Beleza *et al.*, 2007). Apesar do HClO ter a capacidade de desativar a maior parte dos microrganismos presentes nas piscinas, este também é um composto quimicamente reativo pois reagindo com a matéria orgânica, por exemplo, a introduzida pelos banhistas através da urina, suor, saliva, etc., forma subprodutos de desinfecção (Judd e Jeffrey, 1994).

Os subprodutos de desinfecção vão variar conforme o tipo de desinfetante usado. No caso da utilização de derivados do cloro, os principais subprodutos são: trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilos, haloacetonas, tricloroacetaldeído, tricloronitrometano, cloreto de cianogénio, clorato e cloroaminas (WHO, 2006).

Neste trabalho, o objeto de estudo são os trihalometanos por serem os compostos produzidos em maior quantidade nas piscinas (WHO, 2006).

2.3 Trihalometanos

Os trihalometanos (THMs) são um grupo de compostos voláteis classificados como subprodutos de desinfecção. Estes são compostos organohalogenados derivados do metano (CH₄), no qual três átomos de hidrogénio são substituídos por três átomos de elementos halogenados (cloro, bromo e/ou iodo).

Os compostos mais vulgares estão representados na Tabela 1 por ordem decrescente em relação à quantidade em que geralmente são encontrados. Nessa mesma tabela, estão representadas algumas propriedades físico-químicas de cada composto que poderão ser úteis para a compreensão do comportamento destes.

Tabela 1 – Principais trihalometanos encontrados no ar e água das piscinas e respectivas fórmulas, estruturas químicas e propriedades físico-químicas

Nome	Acrônimo	CAS nº	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Estrutura Química	Solubilidade em água (g/L a 20°C)	Pressão de Vapor (mmHg a 20°C)	Constante de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹ a 20°C)
Triclorometano ou Clorofórmio ^[1]	TCM; CF	67-66-3	CHCl ₃	119,38	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	8,22	160	3,0x10 ⁻³
Bromodiclorometano ^[2]	BDCM	75-27-4	CHBrCl ₂	163,83	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4,5	50	2,41x10 ⁻³
Clorodibromometano ^[3]	CDBM	124-48-1	CHBr ₂ Cl	208,28	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	2,7	76	9,9x10 ⁻⁴
Tribromometano ou Bromofórmio ^[3]	TBM; BF	75-25-2	CHBr ₃	252,73	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1	5	5,6x10 ⁻⁴

[1] U.S. HHS,1997

[2] U.S. HHS,1987

[3] U.S. HHS, 2005

2.3.1 Formação dos trihalometanos

A formação de trihalometanos nas piscinas ocorre através da reação do cloro com alguns compostos orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) presentes na água.

O mecanismo de formação dos THMs é pouco conhecido devido à complexidade da estrutura da matéria orgânica. Porém, foram identificados alguns precursores orgânicos na formação dos THMs como pode ser observado na Figura 2 (Blatchley *et al.*, 2003).

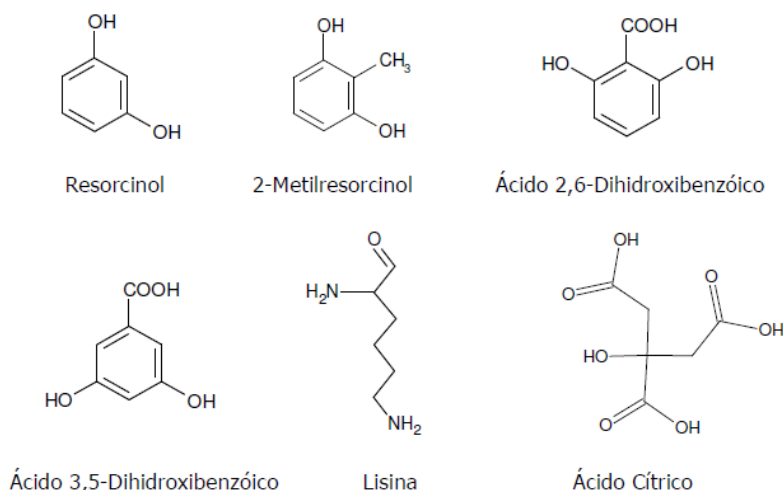


Figura 2 – Precusores orgânicos para a formação dos THMs (Pereira, 2007)

Um dos mecanismos mais estudados para a formação dos THMs é a reação de halogenação como pode ser observado na Figura 3. Nesta reação, o precursor orgânico é a metilcetona e a primeira etapa é a formação do enol seguida da reação de halogenação no grupo metilo. Por fim, um radical hidroxilo provoca a hidrólise da trihalocetona formando o clorofórmio e um ácido orgânico (Blatchley *et al.*, 2003).

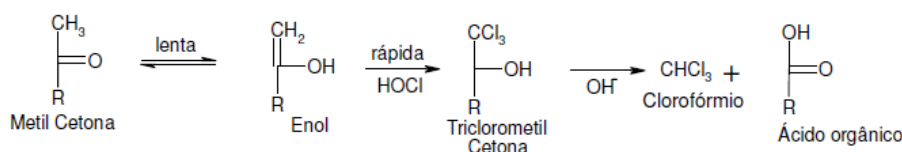


Figura 3 – Formação do clorofórmio através da metilcetona segundo a reação de halogenação (Pereira, 2007)

Um outro mecanismo foi proposto por Rook em 1977 para a formação de THMs, através da degradação dos ácidos húmicos. Segundo este autor, os ácidos húmicos possuem terminações fenólicas (resorcinol) que ao reagirem com o cloro, sofrem clivagens abrindo o anel aromático (Figura 4). Em seguida, pode ocorrer uma série de clivagens (A, B e C) das quais pode resultar a formação dos THMs (Pereira, 2007).

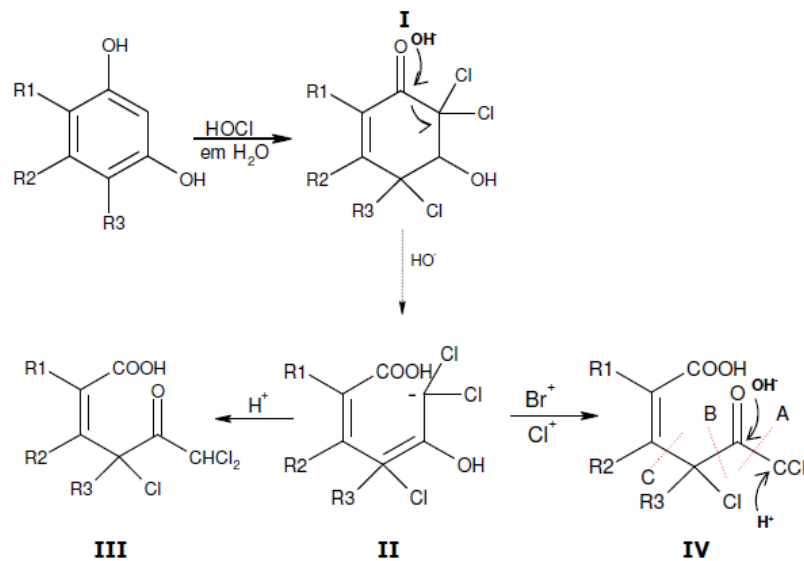


Figura 4 – Ilustração do mecanismo de formação dos THMs através da degradação de ácido húmico (Pereira, 2007)

2.3.2 Fatores que influenciam a formação de trihalometanos

Em seguida, indicam-se os principais fatores que contribuem para a formação de THMs.

- **Concentração e características da matéria orgânica** – Vários compostos orgânicos, como os ácidos húmicos e fúlvicos, são precursores da formação de THMs nas águas. Como tal, aumentando a concentração de ácidos húmicos na presença de excesso de cloro, aumenta a concentração de THMs (Latif, 1991).
- **Temperatura** – Geralmente, quanto maior for a temperatura, maior a energia cinética das moléculas o que faz com que se forme uma maior quantidade de THMs. Contudo, esta afirmação não é verdadeira para todos os compostos pois o aumento da temperatura traduz-se não só num aumento da cinética da reação como também da cinética de decomposição para o caso de, por exemplo, halocetonitrilos e halocetonas (Nikolaou *et al.*, 2004).
- **pH** - O aumento do pH resulta numa maior taxa de formação de THMs pois esta formação é catalisada por uma base (El-Dib e Ali, 1995). Estudos

realizados revelam que, para um valor maior de pH, a metilcetona (composto modelo usado no estudo da reação de halogenação (Figura 3)), reage a uma taxa bastante elevada fazendo com que esta classe de compostos se torne num precursor importante nesse intervalo de pH. Uma explicação alternativa sugere que as macromoléculas quebrem ligações por repulsões mútuas das cargas negativas a pH's elevados (Latif,1991).

- **Concentração dos íões cloreto e brometo** - Na presença de cloro, os íões bromo são oxidados formando intermediários como Br_2 , HBrO , BrO^- , BrCl e BrCl_5 , que participam na reação de halogenação mais eficazmente que o cloro. Assim, a concentração total de THMs aumenta com o aumento dos íões brometo, considerando a mesma dosagem de cloro e este aumento chega a ser duas vezes maior do que na ausência desses íões. Cooper e Kaganowicz descobriram que ao aumentar a concentração de Br^- na água, o BDCM é a espécie predominante a pH 5 e 7 enquanto a pH igual a 9, a concentração de DBCM é ligeiramente superior ao BDCM. A pH 11, predominam os compostos com maior número de átomos de bromo, ou seja, o DBCM e TBM. Com excesso de cloro, os compostos clorados, BDCM e TCM, começam a aumentar significativamente. Sendo assim, a quantidade de íões cloro e bromo, juntamente com outros fatores como o pH e tempo de contato vão determinar a formação dos vários compostos halogenados (Latif,1991).

- **Tempo de contato** - A formação de THMs em condições naturais não é instantânea. Contudo, algumas reações de formação de THMs são completadas em menos de uma hora mas, noutras circunstâncias, poderá demorar vários dias para ocorrer a produção máxima de THMs (Latif, 1991). Porém, de um modo geral, quanto maior for o tempo de contato entre o cloro e o material precursor, maior será a probabilidade de formação de THMs (El-Dib e Ali, 1995).

2.3.3 Exposição aos trihalometanos

A exposição aos THMs pode ocorrer, de uma forma geral, por três vias: inalação, ingestão e absorção cutânea (Figura 5).

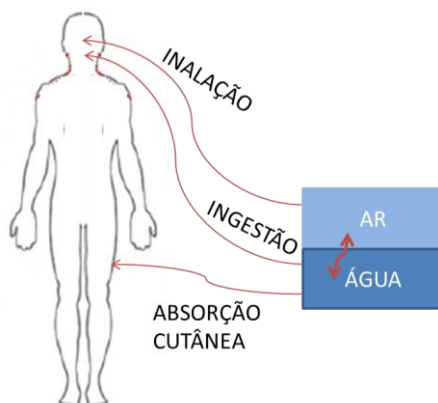


Figura 5 – Esquema representativo dos meios de exposição (adaptado de Dyck et al., 2011)

Na Tabela 2 está representado um estudo realizado por Beech em 1980 sobre a quantidade diária de clorofórmio ingerida, inalada e absorvida pela pele dos vários tipos de utilizadores de piscinas.

Tabela 2 - Consumo diário de clorofórmio por ingestão, inalação e absorção cutânea pelos diferentes utentes (Beech, 1980 em Sá, 2005)

	Ingestão		Inalação		Absorção Cutânea		Total	
	µg	% do total	µg	% do total	µg	% do total	µg	µg/kg peso corporal
NADADOR CRIANÇA								
Baixo	16	13	13	11	92	76	121	12
Moderado	50	14	16	5	285	81	351	35
No pior cenário	490	24	103	5	1411	70	2004	200
NADADOR ADULTO								
Baixo	2	1	26	13	166	86	194	3,2
Moderado	5	1	33	6	513	93	551	9,2
No pior cenário	49	2	206	7	2540	91	2795	47
NADADOR DE COMPETIÇÃO								
Baixo	29	3	156	18	664	78	849	14
Moderado	89	4	195	8	2053	88	2337	39
No pior cenário	882	7	1236	10	10161	83	12279	205
NADADOR SALVADOR								
Baixo	-	-	132	100	-	-	132	2,2
Moderado	-	-	144	100	-	-	144	2,4
No pior cenário	-	-	1088	100	-	-	1088	18

Este estudo permite concluir que todo o tipo de utilizadores de piscinas, exceto os nadadores salvadores, consomem clorofórmio em maior quantidade por absorção cutânea, seguida da inalação e por fim da ingestão (apesar de que no caso das crianças, a ingestão poderá ultrapassar a inalação).

Em seguida, faz-se uma breve discussão dos diferentes meios de exposição.

2.3.3.1 Ingestão

A ingestão de água é comum em utilizadores de piscinas. A quantidade ingerida vai depender de diversos fatores como a experiência, a idade, o tipo de atividade e a duração da exposição (CRSP e INSA, 2006).

Num estudo realizado por Dufour *et al.*, 2006 é estimado que o volume médio de água ingerida pelos nadadores se situe entre os 50 e os 171 mL/h, dependendo do tipo de nadador.

2.3.3.2 Inalação

Os banhistas e os utilizadores das piscinas inalam as substâncias voláteis que se encontram acima da superfície da água. A dose absorvida por inalação vai depender da concentração da espécie no ar, das características físicas e químicas desta, da duração de exposição do indivíduo, da intensidade do exercício físico que afeta o volume de ar inspirado e das características físicas e fisiológicas de cada indivíduo (CRSP e INSA, 2006).

No caso das piscinas descobertas, a concentração dos compostos voláteis no ar vai ser obviamente menor por efeito de diluição (CRSP e INSA, 2006).

2.3.3.3 Absorção cutânea

A pele dos utilizadores que estão em contacto direto com a água da piscina, está exposta às substâncias químicas nela presentes.

A exposição através da pele depende de vários fatores como o período do contacto com a água, a temperatura da água, a concentração da substância na água, a área superficial do corpo exposta e a permeabilidade da pele (Pedroso, 2009).

As substâncias presentes na água poderão ter um efeito negativo na pele, olhos e membranas mucosas, mas poderão também ser absorvidas pela pele (Pedroso, 2009).

2.3.4 Perigos associados aos trihalometanos

A importância dos THMs a nível mundial prende-se com o facto de alguns serem considerados possíveis carcinogénicos. Na Tabela 3 indicam-se as classificações da *International Agency for Research on Cancer* (IARC) relativamente aos compostos em estudo.

Tabela 3 - Classificação do potencial cancerígeno nos humanos dos diferentes trihalometanos (IARC, 1999a; IARC, 1999b)

COMPOSTO	GRUPO	CLASSIFICAÇÃO IARC
Clorofórmio	2B	Possível Carcinogénico Humano
Bromodiclorometano	2B	Possível Carcinogénico Humano
Dibromoclorometano	3	Não Classificável
Bromofórmio	3	Não Classificável

O clorofórmio e o bromodiclorometano são considerados como possíveis carcinogénicos para humanos (Grupo 2B) com base em evidências limitadas de cancro em humanos e tendo em conta evidências suficientes no que diz respeito a experiências com animais. Por outro lado, o dibromoclorometano e o bromofórmio pertencem ao grupo 3 sendo não classificáveis no que diz respeito ao seu potencial cancerígeno devido ao facto de existirem apenas estudos inadequados ou limitados no que diz respeito a cancro em humanos e nos animais estudados (Pavón *et al.*, 2008).

Alguns estudos revelaram que populações expostas a subprodutos de desinfecção apresentam efeitos adversos como irritação nos olhos, na pele e garganta (Fantuzzi *et al.*, 2010; Font-Ribera *et al.*, 2010), certos tipos de cancro como o cancro na bexiga, no cólon e no reto (Kogevinas *et al.*, 2010; King *et al.*, 2000; Morris *et al.*, 1992; Villanueva *et al.*, 2007) e até mesmo efeitos na reprodução (Hinckley, 2005; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000).

2.3.5 Estudos realizados

A determinação da concentração de THMs na água e ar de piscinas interiores e exteriores foi objeto de vários estudos realizados. Em seguida, apresentam-se alguns desses estudos.

2.3.5.1 Trihalometanos na água de piscinas

Na Tabela 4 estão representadas as concentrações de trihalometanos presentes na água de piscinas interiores e exteriores apresentadas nos diferentes estudos realizados por vários autores.

Como se pode observar, nem todos os trabalhos abrangem os mesmos compostos. Contudo, de um modo geral, constata-se uma diminuição da concentração dos trihalometanos pela seguinte ordem: clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio. Alguns valores para o clorofórmio chegam a atingir quase 1000 µg/L na Alemanha mas, geralmente, os valores máximos são próximos dos 100 µg/L.

Constata-se que, em piscinas exteriores, a concentração dos THMs é superior à das piscinas interiores. Isto deve-se ao facto de, por um lado, serem geralmente utilizados desinfetantes em maior quantidade em piscinas exteriores e à matéria orgânica que é maior nesses ambientes.

Tabela 4 - Concentração de trihalometanos presentes na água de piscinas em diversos estudos realizados (adaptado de WHO, 2006)

País	Concentração de subprodutos da desinfecção (µg/L)												Referência
	THM's		TCM		BDCM		CDBM		TBM		Tipo de Piscina		
Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição	Média		Varição	
	14,6	2,4-29,8										Interior	Eichelsdörfer et al., 1981
	43	14,6-111										Exterior	
	198	43-980	22,6	0,1-150	10,9	0,1-140	1,8	<0,1-88				Interior	Lahl et al., 1981
		0,5-23,6		1,9-16,5		<0,1-3,4		<0,1-3,3				Interior	Ewers et al., 1987
		3,6-82,1		1,6-17,3		<0,1-15,1		<0,1-4,0				Exterior	
	94,9	40,6-117,5	4,8	4,2-5,4	1,8	0,78-2,6						Interior	Puchert et al., 1989
Alemanha	80,7		8,9		1,5							Interior	Puchert, 1994
	74,9		11,0		3,0							Exterior	
		3-27,8		0,69-5,64		0,03-6,51		0,02-0,83				Interior	Cammann e Hübner, 1995
		1,8-28		1,3-3,4		<0,1-1						Interior	Jovanovic et al., 1995
		8-11										Interior	Schössner e Koch, 1995
	14	0,51-69	2,5	0,12-15	0,59	0,03-4,9	0,16	<0,03-8,1				Interior	Stottmeister, 1998
	30	0,69-114	4,5	0,27-25	1,1	0,04-8,8	0,28	<0,03-3,4				Exterior	
	55,2	12,93-215	1,23	0-23,94	0,26	0-27,13	0,26	0-19,23				Interior	Dyck et al, 2011
Coreia	32,9	0,2-101,7	3,0	N.D.-10,5	0,5	N.D.-5,6						Interior	Lee et al, 2009
	20,9	N.D.-45,8	2,1	N.D.-7,0								Interior	Lee et al, 2010
Espanha		95-145		2-2,4								Interior	Caro e Gallego, 2007
França	25,9	4,80-80,7	21,8	3,50-72,6	2,60	0,60-15,3	0,75	0,35-3,80	0,42	0,35-2,20		Interior	Bessonneau et al, 2011
	66,5	47-81,7	9,3	5,1-11,9	3,2	1,4-4,6	1,4	1-1,9				Interior	Villanueva et al., 2007
Hungria	11,4	<2-62,3	2,9	<1,0-11,4								Interior	Borsanyi, 1998
Inglaterra	132,4	57-222,5	121,1	45-212	8,3	2,5-23	2,7	0,67-7	0,9	0,67-2		Interior	Chu e Nieuwenhuijsen, 2002
		19-94										Interior	Aggazzotti et al., 1993
Itália	93,7	9-179										Interior	Aggazzotti et al., 1995
	33,7	25-43	2,3	1,8-2,8	0,8	0,5-10	0,1	0,1				Interior	Aggazzotti et al., 1998
Polónia	39,8		4,2		1,9		0,4					Interior	Fantuzzi, G., 2001
		35,9-99,7		2,3-14,7		0,2-0,8		0,2-203,2				Interior	Biziuk et al., 1993
Portugal		22-577		18-520								Interior	Sá et al., 2011
Tailândia	23,13	12,70-41,74	13,92	6,72-29,19	6,12	1,12-11,75	1,48	0,63-3,55	1,64	0,08-3,40		Interior	Panyakapo et al., 2007
	20,32	9,50-36,97	13,21	8,90-18,01	10,2	5,19-22,78	2,98	N.D.-2,98				Interior	Panyakapo et al., 2008
USA		4-402		1-72		<0,1-8		<0,1-1				Exterior	Armstrong e Golden, 1986
		3-580		1-90		0,3-30		<0,1-60				Interior	Copaken, 1990
	37,9											Interior	

2.3.5.2 Trihalometanos no ar das piscinas

O transporte dos trihalometanos para o ar depende dos seguintes fatores (Fantuzzi *et al.*, 2001; DGS, 2006):

- Solubilidade dos THMs na água (baixa solubilidade aumenta a transferência para o ar);
- Temperatura da água (temperaturas mais elevadas são favoráveis a uma maior volatilização);
- Turbulência da água;
- Eficácia do sistema de ventilação;
- Área de contacto entre a bacia e o ar (quanto maior for a área de contacto, mais favorável é o transporte).

Na Tabela 5 apresentam-se as concentrações de trihalometanos presentes no ar de piscinas interiores e exteriores apresentadas em diferentes estudos realizados por vários autores.

Tal como na Tabela 4, existe uma tendência decrescente ao nível da concentração de compostos sendo o clorofórmio aquele que apresenta valores mais elevados e o bromofórmio aquele com valores mais pequenos.

Verifica-se, como esperado, que com o aumento da distância à superfície da água, a concentração de trihalometanos diminui e, para a mesma cota de amostragem, verifica-se que no exterior as concentrações são menores devido ao facto de haver uma maior ventilação.

Tabela 5 - Concentração de trihalometanos presentes no ar de piscinas em diversos estudos realizados (adaptado de WHO, 2006)

País	Concentração de subprodutos da desinfecção ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)												Referência	
	THM's		TCM		BDCM		CDBM		TBM		Tipo de Piscina			
	Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição	Média	Varição				
Alemanha	142													
		65		9,2					3,8			Interior ²⁾		
		36		5,6					1,2			Interior ³⁾		Jovanovic et al., 1995
		5,6		0,21								Exterior ²⁾		
		2,3										Exterior ³⁾		
		3,3	0,33-9,7	0,4	0,08-2,0	0,1	0,02-0,5	<0,03				Exterior ²⁾		
		1,2	0,36-2,2	0,1	0,03-0,16	0,05	0,03-0,08	<0,03				Exterior ³⁾		Stottmeister, 1998
		39	5,6-206	4,9	0,85-16	0,9	0,05-3,2	0,1	<0,03-3,0			Interior ²⁾		
		30	1,7-136	4,1	0,23-13	0,8	0,05-2,9	0,08	<0,03-0,7			Interior ³⁾		
												Interior		Matthiessen e Jentsch, 1999
Canadá		79	8-191								Interior		Cammann e Hübner, 1995	
			12-264								Interior		Mannschott et al., 1995	
		92	80-102								Interior		Ullrich, 1982	
		100	32-90								Interior		Faust, 1993	
			10-380								Interior		Bätjer, 1980	
Itália			10-384		0,1-39						Interior		Lahl et al., 1981	
			597-1630								Interior			
		140	49-280	17,4	2-58	13,3	4-30	0,2			Interior		Lévesque et al., 1994	
		214	66-650	19,5	5-100	6,6	0,1-14	0,2			Interior ²⁾		Lévesque et al., 2000	
Portugal		169	135-195	20	16-24	11,4	9-14	0,2			Interior ²⁾		Aggazzotti et al., 1993	
		58,0	46,1	8,7		3,1		0,8			Interior		Aggazzotti et al., 1995	
			51-906								Interior ³⁾		Aggazzotti et al., 1998	
USA			98-1225								Interior ³⁾		Fantuzzi et al., 2001	
			<0,1-1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	Exterior ⁴⁾		Sá et al., 2011	
		<0,1-260	<0,1-10	<0,1-5	<0,1-14					Interior ⁴⁾		Armstrong e Golden, 1986		
	87									Interior		Weisel e Shepard, 1994		
	83	13,9-311								Interior		Lindstrom et al., 1997		

- 1) Medido 5 cm acima da superfície da água
- 2) Medido 20 cm acima da superfície da água
- 3) Medido 150 cm acima da superfície da água
- 4) Medido 200 cm acima da superfície da água

2.3.5.3 Outros estudos

Para além dos estudos já mencionados acerca dos THMs presentes no ar e água de piscinas, existem outros estudos sobre os efeitos da exposição aos THMs e estudos sobre a presença destes compostos noutras matrizes.

Quanto à monitorização de matrizes biológicas, é possível encontrar estudos em sangue (Erdinger *et al.*, 2004), plasma, urina (Aprea *et al.*, 2010; Caro e Gallego, 2007) e ar alveolar (Fantuzzi *et al.*, 2001; Fantuzzi *et al.*, 2010; Font-Ribera *et al.*, 2010) realizados por vários autores (Aggazzotti *et al.*, 1995; Aggazzotti *et al.*, 1998; Caro e Gallego, 2008). Estas matrizes foram estudadas como biomarcadores da exposição aos THMs em indivíduos expostos em piscinas cobertas, incluindo os nadadores e os próprios trabalhadores.

Para além dos estudos acerca dos THMs em piscinas, também tem sido bastante estudada a presença destes compostos na água para consumo humano (Kuivinen *et al.*, 1999; Cho *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2010) havendo investigações específicas acerca da exposição aos THMs durante o banho (Keating *et al.*, 1997) e durante a realização de diversas tarefas domésticas (Shepherd *et al.*, 1996).

Todas estas investigações revelam a necessidade de estudar os THMs pois estes estão presentes no nosso quotidiano e poderão afetar a saúde e o bem-estar.

2.4 Enquadramento Legal

2.4.1 Legislação nacional

As primeiras mudanças significativas, em termos da legislação portuguesa, relativamente ao panorama das piscinas coletivas começaram a ocorrer na segunda metade da década de 80. Para preencher a lacuna existente, o Conselho Nacional da Qualidade (CNQ) aprovou, em 1993, a Diretiva CNQ nº23/93 de 24 de maio de 1993 sobre a qualidade nas piscinas de uso público. Esta diretiva contempla, de forma abrangente, os aspetos técnicos determinantes da qualidade das piscinas coletivas de uso público com ênfase na fixação de requisitos funcionais e construtivos orientados para a prevenção de riscos quer de segurança de utilização, quer de natureza sanitária (APP, 2009). No entanto, esta diretiva que tem sido utilizada como documento guia pelos profissionais e agentes ligados ao setor das piscinas, não tem carácter obrigatório sendo a sua consulta e aplicação dependente

de adesão voluntária, podendo apenas ser utilizado como referência (Pedroso, 2009).

Para além da referida diretiva, surgiu, como consequência do acidente ocorrido no verão de 1993, num Aquaparque em Lisboa, onde morreram duas crianças, o Decreto-Lei nº65/97 de 31 de março. Este documento regula a instalação e o funcionamento dos recintos com diversões aquáticas não considerando as piscinas destinadas à prática de natação, competição, lazer ou recreação (APP, 2010).

Em 2008, foram publicadas na Europa as Normas EN 15288-1, referente aos requisitos de segurança para a conceção de piscinas e a EN 15288-2, referente aos requisitos de segurança para o funcionamento das piscinas. A aprovação destas normas em Portugal pode ter como consequência a anulação da Diretiva CNQ nº23/93 provocando assim um vazio normativo relativamente às condições de funcionamento das piscinas de uso público, particularmente no que diz respeito às condições sanitárias, ao tratamento e controlo da qualidade da água (APP, 2010).

Neste momento, a Circular Normativa nº14 da Direção Geral de Saúde, apresenta um resumo dos procedimentos de amostragem, métodos analíticos e valores indicativos relativos aos parâmetros microbiológicos e físico-químicos na água e ar de piscinas. Esta circular é um apanhado da legislação em vigor, apesar dos valores indicados serem apenas utilizados como referência. Deste modo, os profissionais da área tendem a consultar a circular para comparação e discussão de valores obtidos no laboratório.

Ao falar de piscinas, há que abordar a questão da qualidade da água. Neste sentido, o Decreto-Lei (D.L.) nº306/2007 de 27 de agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. Este decreto-lei fixa valores paramétricos para um conjunto de parâmetros microbiológicos e físico-químicos na água. No que diz respeito aos trihalometanos, é definido um valor paramétrico de 100 µg/L para a soma das concentrações de trihalometanos especificados (TCM, TBM, DCBM e BDCM).

Relativamente à qualidade do ar em piscinas cobertas, não existe legislação aplicável. Contudo, o D.L. nº24/2012, resultante da transposição da Diretiva 2000/39/CE, estabelece os valores limite de exposição profissional a agentes químicos. O valor limite de exposição média ponderada para o TCM é de 10 mg/m³ (2 ppm).

A Norma Portuguesa 1796/2007 estabelece também os valores limite de exposição profissional a agentes químicos e, apesar de não ser de carácter obrigatório,

apresenta uma maior variedade de compostos em relação ao D.L.. Os valores limite de exposição média ponderada para o clorofórmio e bromofórmio são respectivamente $48,7 \text{ mg/m}^3$ (10 ppm) e 5 mg/m^3 (0,5 ppm) considerando um expediente de 8 horas em 40 horas de trabalho semanal.

2.4.2 Legislação internacional

Quanto à legislação internacional, também existe uma grande lacuna no que diz respeito à qualidade da água e do ar em piscinas. Na Alemanha e Dinamarca, a norma DIN 19643 parte 1, referente ao tratamento e desinfecção da água de piscinas, estabelece um valor relativo aos THMs na água da piscina de $20 \text{ } \mu\text{g/L}$, inferior ao valor paramétrico definido para a água de consumo humano.

Na Tabela 6, estão representados os valores limite referentes à concentração dos THMs na água de consumo humano e os valores limite referentes à exposição profissional, estabelecidos pela legislação internacional ou recomendados por organismos internacionais como por exemplo a Organização Mundial de Saúde e a US EPA.

Tabela 6 – Valores limite para os THMs na água para consumo humano e para a exposição profissional a agentes químicos em várias referências internacionais

PARÂMETRO	REFERÊNCIA	VALOR LIMITE
ÁGUA CONSUMO HUMANO		
Trihalometanos	DIRETIVA 98/83/CE	$100 \text{ } \mu\text{g/L}$
Trihalometanos	US EPA	$80 \text{ } \mu\text{g/L}$
Clorofórmio		$300 \text{ } \mu\text{g/L}$
Clorodibromometano	WHO, 2006	$100 \text{ } \mu\text{g/L}$
Bromodiclorometano		$60 \text{ } \mu\text{g/L}$
Bromofórmio		$100 \text{ } \mu\text{g/L}$
Trihalometanos	Canadá	$100 \text{ } \mu\text{g/L}$
EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL		
Clorofórmio	DIRETIVA 2000/39/CE	10 mg/m^3 (2 ppm)
Trihalometanos		240 mg/m^3
Clorofórmio	OSHA *	240 mg/m^3 (50 ppm)
Bromofórmio		5 mg/m^3 (0,5 ppm)
Clorofórmio	NIOSH**	$9,78 \text{ mg/m}^3$ (2 ppm)

* Durante um expediente de 8 horas em 40 horas de trabalho por semana

** Valores limite de exposição (60 min)

Apesar destes valores não se referirem especificamente a piscinas, são os valores considerados para estabelecer critérios de qualidade.

2.5 Métodos Analíticos

Na Tabela 7, estão expostas as condições de extração e cromatográficas para a análise e quantificação de THMs na água e ar de piscinas referidas em diversos artigos consultados e que ajudaram na otimização das condições neste trabalho.

Tabela 7 – Condições de extração e análise dos THM's na água e ar de piscinas referidas em diferentes artigos

Referência	Aggazzotti et al, 1995	Antoniou et al, 2005	Chu e Nieuwenhuijsen, 2002	Fantuzzi et al, 2001	Lee et al, 2010	Sá et al, 2011	Silva et al, 2011
Matriz	Água e Ar de piscinas	Água de piscinas	Água de piscinas	Água e Ar de piscinas	Água de piscinas	Água e Ar de piscinas	Água de piscinas
Extração	HS	SPME (fibra 85µg CAR/PDMS)	HS	Headspace automático	Purge & Trap	HS-SPME (fibra 100-PDMS)	HS-SPME
Volume vial	40 mL	25 mL	HS	40 mL	40 mL	4 mL	
Volume da amostra		15 mL			1,6 mL		
Tempo de extração		30 min	27 min		10 min		10 min
Temperatura de extração		35°C	70°C		55±1°C (ótima)		20±3°C
Velocidade de agitação					300 rpm		
Gama de linearidade					0,5-19,5 µg/L		2,41-520 µg/L
LD do TCM	0,1 µg/L		2,5 µg/L	0,1 µg/L	0,2 µg/L		
LD do BDCM	0,1 µg/L		2,5 µg/L	0,1 µg/L	0,2 µg/L		
LD do DBCM	0,1 µg/L		2,5 µg/L	0,1 µg/L	0,2 µg/L		
LD do TBM	0,1 µg/L		2,5 µg/L	0,1 µg/L	0,2 µg/L		
Extração	Injeção direta			Injeção direta		HS-SPME (fibra 75-CAR/PDMS)	
Volume vial	40 mL			2 L		40 mL	
Volume da amostra						50 min	
Tempo de extração						30±1°C	
Temperatura de extração						300 rpm	
Velocidade de agitação							
Gama de linearidade						1,25-1250 µg/m ³	
LD do TCM	1 µg/m ³			0,1 µg/m ³		2,5 µg/m ³	
LD do BDCM	1 µg/m ³			0,1 µg/m ³		2,5 µg/m ³	
LD do DBCM	1 µg/m ³			0,1 µg/m ³		1,25 µg/m ³	
LD do TBM	1 µg/m ³			0,1 µg/m ³		1,25 µg/m ³	
Cromatógrafo	GC	GC	GC	GC	GC	GC	GC
Coluna	VOCOL - 30 m x 0,53 mm x 3,0 µm	DB-5 - 60m x 0,32 mm x 0,25 µm	HP5 - 25m x 0,32 mm	VOCOL - 30 m x 0,53 mm x 3,0 µm	DB-624 - 30m x 250µm x 1,40 µm	VB-624 - 30 m x 0,53 mm x 3,0 µm	
Detector	ECD	ECD	ECD	ECD	MS	ECD	ECD
Gás de arraste	Hélio (0,8 ml/min)			Hélio (8 ml/min)		Azoto (5,8 mL/min)	Hélio (0,9 ml/min)
Gás de "make up"	20 mL/min			20 mL/min		Azoto (1,1 mL/min)	30 mL/min (290°C)
Tempo de dessorção		10 min				10 min	5 min
Temperatura do injetor	150°C	250°C	150°C	150°C		200°C (splitless)	250°C
Temperatura do detector	260°C	300°C	300°C	260°C		300°C	
Programa de Temperatura	50°C (1 min); 100°C - 6°C/min (7 min)	35°C (15 min); 100°C (1 min); 5°C/min; 260°C (2 min) a 15°C/min	40°C; 163°C a 25°C/min (5,5 min)	50°C (1 min); 100°C - 6°C/min (7 min)	35°C (5 min); 5°C/min para 100°C (1 min); 2,8°C/min para 110°C (1 min); 3°C/min para 130°C (1 min)	80°C (5 min); 150°C - 10°C/min (6 min)	30°C (0min); 45°C - 20°C/min (1min); 51°C - 2°C/min (0min); 65°C - 5°C/min (0min); 230°C - 50°C/min (6min)
Tempo total da análise						18 min	16,85 min

2.5.1 Técnicas de extração

Vários métodos foram investigados para a extração e pré-concentração de amostras para a determinação de THMs. O desenvolvimento e otimização de técnicas sensíveis, rápidas e simples são essenciais para monitorizar e avaliar as concentrações nas diversas matrizes. Entre estas técnicas estão a injeção aquosa direta (DAI), a extração líquido-líquido (LLE) utilizando n-pentano, n-hexano ou outros solventes, técnicas de *headspace* como o *headspace* estático (HS), *purge and trap* (P&T), a extração em fase sólida (SPE) e a microextração em fase sólida (SPME) que é geralmente utilizada para determinação dos analitos por *headspace* (HS-SPME) (González *et al.*, 2011; Pavón *et al.*, 2008).

A microextração em fase sólida (SPME) consiste numa técnica de preparação de amostras baseada nos conceitos de absorção ou adsorção e dessorção. Esta técnica foi desenvolvida em princípios da década de 90 na Universidade de Waterloo (Ontário, Canadá) por Janusz Pawliszyn e os seus colaboradores (Gallardo *et al.*, 2009).

A SPME é uma técnica de extração simples, rápida, sensível, não sendo necessário recorrer ao uso de solventes, e as fibras podem ser reutilizadas. Esta técnica consiste na extração do analito presente na amostra usando uma fibra capilar de sílica fundida recoberta por um polímero ou um sólido adsorvente, seguida de uma dessorção térmica dos analitos. A sensibilidade desta técnica depende do tipo de fibra selecionada para a análise e do analito (Gallardo *et al.*, 2009; González *et al.*, 2011). A fibra está unida a uma agulha de aço inoxidável que permite o seu movimento e a protege durante todo o processo (Figura 6).

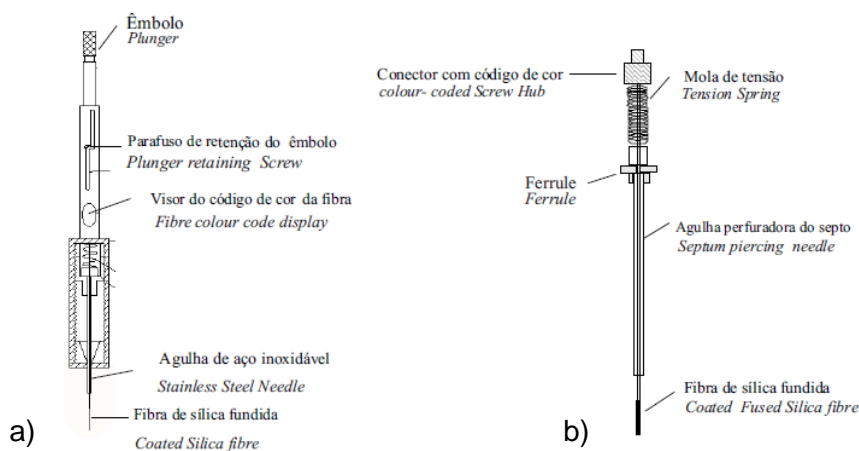


Figura 6 – Esquema representativo do a) suporte e fibra e b) detalhe da fibra (Gallardo *et al.*, 2009)

Relativamente à análise de THMs no ar, existem poucos artigos. Contudo, existem normas nomeadamente normas NIOSH, da INRS e OSHA que recomendam o uso de cartuchos de carvão ativado (Figura 7) referindo todas as condições e procedimentos a adotar.



Figura 7 – Cartuchos contendo carvão ativado (Pastorello, 2008)

Estes tubos permitem a adsorção dos compostos em carvão ativado que depois, com o uso de um solvente apropriado, serão dessorvidos e posteriormente injetados no cromatógrafo de modo a serem quantificados.

2.5.2 Análise cromatográfica

A determinação de THMs é realizada geralmente através de cromatografia gasosa (GC) em coluna capilar, seguida por um detetor de captura de eletrões (ECD), um detetor de espectrometria de massa (MS) ou o menos usado detetor de ionização de chama (FID) (González *et al.*, 2011).

O detetor MS é um detetor que permite a identificação dos analitos por comparação dos seus espectros de massa com os dos componentes presentes numa base de dados. Por outro lado, o detetor ECD é específico para a determinação de compostos halogenados permitindo, geralmente, alcançar bons limites de deteção, sendo assim um dos mais indicados para a determinação de THMs (Pavón *et al.*, 2008). O detetor FID é um dos menos usados por ser um detetor menos sensível para baixas concentrações. Contudo, as normas relativas à análise de THMs no ar, aconselham o uso deste detetor.

3 Parte Experimental

A parte experimental foi dividida em três partes: análise dos THMs na água de piscinas, análise dos THMs no ar de piscinas e, por fim, outros parâmetros medidos.

3.1 Determinação de THMs na Água de Piscinas

3.1.1 Reagentes, material e equipamento utilizado

Foram preparadas soluções padrão diluindo um padrão comercial que contém os 4 compostos em análise (clorofórmio, bromodiclorometano, clorodibromometano e bromofórmio em metanol) com uma concentração em cada um dos analitos de 2000 µg/mL (Trihalomethanes Calibration Mix da Supelco). Esta mistura de THMs está contida em ampolas individuais de 1 mL que devem ser conservadas a -20°C.

Na preparação das soluções diluídas foi utilizado metanol (HiPerSolv CHROMANORM®) da VWR com 99,8% de pureza e água ultrapura (18 MΩ/cm) produzida num sistema de purificação da Millipore® (Modelo Simplicity 185). Para a lavagem do material de vidro foi utilizado detergente Prox da Jodel e acetona da VWR (AnalaR NORMAPUR®).

Para a aplicação da técnica SPME foi utilizada uma fibra de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) e respetivo suporte manual da Supelco. Usou-se cloreto de sódio (EMPROVE® bio Ph Eur, BP, JP, USP) com 99,9% de pureza da Merck na extração e tiosulfato de sódio pentahidratado (EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur) da Merck para a conservação das amostras de água de piscina, impedindo a formação de THMs após a sua recolha.

Para a extração foi utilizada uma placa de aquecimento com agitação ACS-160 da SBS à qual foi acoplado um termómetro e, para a pesagem do cloreto de sódio, utilizou-se uma balança New Classic MS da Mettler Toledo. A agitação da amostra foi realizada por pequenas barras magnéticas colocadas no interior dos *vials* cor de âmbar e tampa roscada com septo perfurável com a capacidade de 4 mL.

3.1.2 Preparação dos padrões para a calibração

Da ampola de 1 mL que contém os 4 compostos em análise com a concentração em cada um destes de 2000 µg/mL são retirados 100 µL da solução que é transferida para um balão de 10 mL contendo previamente metanol. Após a transferência,

perfaz-se o volume com metanol de modo a obter uma solução-mãe com 20000 µg/L (diluição 1:100). Este procedimento tem de ser executado de forma rápida de modo a evitar a volatilização tanto dos THMs como do metanol. Por fim, foram preparadas soluções com concentrações em cada um dos analitos de 5, 25, 50, 100 e 150 µg/L através da diluição, com água ultrapura, de um volume adequado da solução-mãe.

A solução-mãe é conservada no congelador a uma temperatura de aproximadamente -20°C.

3.1.3 Amostragem

As amostras de água foram recolhidas em 4 pontos diferentes localizados nos vértices da piscina, a 20 cm dos lados da piscina e a cerca de 20 cm de profundidade (Figura 8). Durante a recolha da amostra é necessário adicionar um agente desclorante para cessar a formação dos THMs. Assim sendo, adicionou-se 5 mg de tiosulfato de sódio pentahidratado (0,0125 % m/v) a cada um dos *vials* de recolha com capacidade de 40 mL.

Os *vials* foram cheios até ao limite, evitando o transbordar e conseqüente perda do desclorante, de modo a garantir a ausência de bolhas de ar. Após a recolha, as amostras foram conservadas no frigorífico a 4°C até posterior análise.

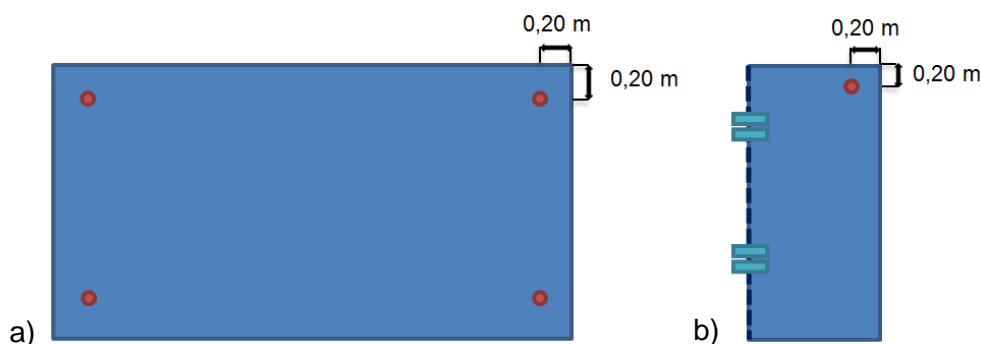


Figura 8 – Esquema representativo dos pontos de amostragem para a recolha da água de piscina a) vista superior e b) vista em corte da piscina

3.1.4 Método de extração

3.1.4.1 Otimização de fatores

A otimização de fatores como a temperatura, o tempo de extração e o tempo de dessorção da fibra foi efetuada tendo como base a realização de dois planeamentos experimentais.

O planeamento experimental tem sido um dos instrumentos estatísticos bastante aplicados no estudo de variáveis de interesse ou variáveis resposta que envolvem diversos fatores com diferentes níveis. Em vez de se efetuar uma análise univariada, ou seja, variar um fator e manter os outros constantes, no planeamento fatorial realiza-se uma análise multivariada em que todos os fatores são alterados simultaneamente, permitindo assim avaliar a relevância dos efeitos dos fatores, assim como, no caso de existir, a interação dos fatores que não seria possível avaliar com uma análise univariada.

A otimização da extração foi realizada mantendo todas as condições cromatográficas constantes usando uma solução previamente preparada com uma concentração de 25 µg/L em cada um dos analitos, à qual se adicionou 0,4 g de cloreto de sódio (25% m/v) para melhorar a eficiência da extração e com uma agitação de 300 rpm para acelerar a transferência de massa do analito presente na matriz para o revestimento da fibra.

Segundo os planeamentos experimentais realizados, as condições ótimas são obtidas para uma temperatura de extração de 45°C, um tempo de extração de 25 min e um tempo de dessorção de 5 min (ver secção 4.1).

3.1.4.2 Procedimento de extração

Previamente à primeira utilização da fibra, esta foi condicionada no injetor do GC a 250°C durante 30 min, como especificado pelo fabricante. Sempre que necessário, procedeu-se à limpeza da fibra, avaliada por uma injeção em branco no cromatógrafo.

O material de vidro, antes de ser utilizado, foi lavado com água da torneira e detergente seguindo-se uma lavagem com água desionizada, depois com acetona e novamente com água desionizada. Por fim, o material foi passado com água ultrapura e colocado na estufa a secar a uma temperatura de aproximadamente

100°C durante 2h para remover eventuais vestígios dos compostos em estudo que possam contaminar as posteriores amostras.

O volume de amostra escolhido para extração foi de 1,6 mL num *vial* de vidro âmbar de 4 mL com tampa roscada e rolha de borracha perfurável de teflon contendo 0,4 g de cloreto de sódio e um agitador magnético. Em seguida, o *vial* é colocado num banho de água aquecido a 45°C por uma placa de aquecimento (Figura 9) e com uma agitação de 300 rpm.

O suporte da fibra perfura o septo do *vial* e coloca-se a fibra em contacto com o *headspace*, ou seja, a fibra encontra-se fora da matriz da amostra sendo que os analitos têm de ultrapassar a barreira do ar até atingir a fibra. A partir deste momento, ocorre a extração dos compostos na fibra durante 25 min. Imediatamente após a extração, a fibra é recolhida e encaminhada diretamente para o cromatógrafo onde é mantida em dessorção por 5 min após o início de cada corrida. Todas as determinações foram efetuadas em duplicado.



Figura 9 – Imagem relativa à extração dos THMs pelo método HS-SPME para águas de piscina

3.1.5 Condições cromatográficas

As condições cromatográficas foram escolhidas tendo em conta as referências bibliográficas consultadas (Tabela 7). Contudo, realizou-se uma pequena otimização do programa de temperatura através da injeção direta de 1 μ L de uma solução com uma concentração em cada um dos analitos em estudo de 100 μ g/L de modo a verificar qual das condições favorecia o aumento da área dos picos.

Para a análise das amostras, utilizou-se um cromatógrafo gasoso GC-2010 da Shimadzu e as respetivas condições de operação são indicadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de operação do GC-ECD com SPME

Coluna	TG-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm da Thermo Scientific ou ZB-XLB, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm da Zebron
Detetor	ECD
Gás de arraste	Hélio ultrapuro a um caudal de 1,2 mL/min
Gás de <i>make up</i>	Azoto ultrapuro a um caudal de 30 mL/min
Fluxo de separação (após injeção “splitless”):	30 mL/min
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detetor	300°C
Programa de temperatura	40°C (2 min) 10°C/min até 100°C (2 min) 15°C/min até 150°C (3 min) Tempo total: 16,33 min

Foram utilizadas duas colunas no cromatógrafo pois, devido a outros trabalhos em curso, foi necessário proceder à substituição da coluna no decurso do trabalho

3.2 Determinação de THMs no Ar de Piscinas Cobertas

Para a determinação de THMs no ar de piscinas aplicou-se o método HS-SPME descrito por Sá *et al.* (2011).

A norma 1003 do *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) e a norma 29 da *Métropol/Institut National de Recherche et de Sécurité* (INRS) explicam como se realiza a amostragem e posterior análise dos compostos em causa utilizando a adsorção em tubos com carvão ativado. Como este é um método normalizado, realizou-se também o procedimento referente ao uso destes tubos.

3.2.1 Método HS-SPME

3.2.1.1 Reagentes, material e equipamento utilizado

A solução de padrão concentrado (2000 µg/mL) contendo os 4 compostos em estudo foi a mesma que foi utilizada para a preparação de soluções padrão para a análise de águas de piscina (ver secção 3.1.1).

Para a aplicação da técnica SPME foi utilizada uma fibra de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) e respetivo suporte manual da Supelco.

Foi utilizada uma placa de aquecimento com agitação ACS-160 da SBS à qual foi acoplado um termómetro. As amostras de ar foram recolhidas em *vials* de 40 mL com tampa roscada e septo perfurável.

As bombas de amostragem individuais utilizadas são da marca SKC, modelo AirChek 2000 (Figura 10).



Figura 10 – Imagem da bomba de amostragem de ar AirChek 2000

3.2.1.2 Preparação das soluções padrão

Da ampola de 1 mL que contém os 4 compostos em análise com a concentração de 2000 µg/mL em cada um deles, prepararam-se duas soluções, uma com a concentração de 60 µg/L e outra com 1200 µg/L fazendo-se a diluição com metanol. A partir dessas soluções, e com o auxílio de seringas com capacidade de 10 e 100 µL, foi transferido um volume apropriado para *vials* de 40 mL. Admitindo-se que todos os compostos presentes nesse pequeno volume (5 a 50 µL) vão ser transferidos para o *headspace* do *vial*, prepararam-se padrões com a concentração de 7,5, 75, 300, 600 e 1200 µg/m³ relativamente a cada um dos analitos.

3.2.1.3 Amostragem

A amostragem foi realizada em 2 lados extremos da piscina, a 10 cm de cada borda e a 20 cm acima da superfície da água (Figura 11).

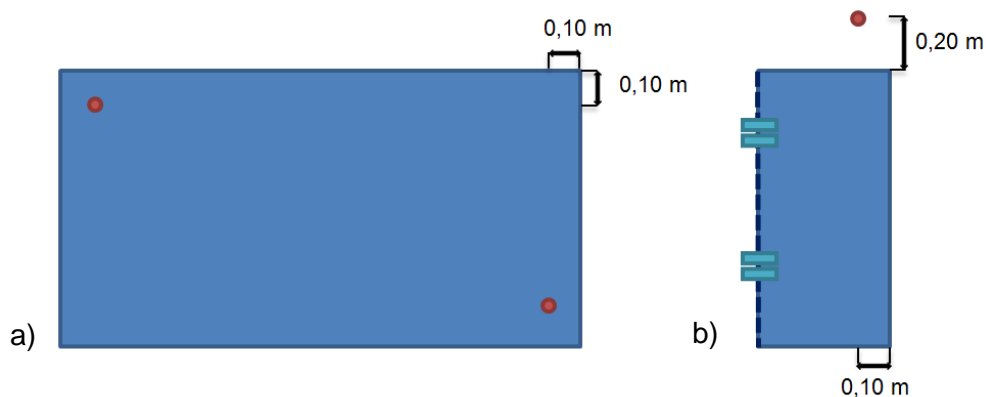


Figura 11 – Esquema representativo dos pontos de amostragem para a recolha de ar da piscina a) vista superior e b) vista em corte da piscina

A bomba de amostragem foi acoplada a um *vial* de 40 mL através de um tubo de silicone. O ar é assim aspirado pela bomba a um caudal de 1 L/min fazendo circular o ar pelo interior do frasco durante cerca de 1 min. Após esse tempo, tapou-se rapidamente o frasco e selou-se com parafilme. O *vial* de recolha é conservado a 4°C até posterior análise.

3.2.1.4 Método de extração

Os condicionamentos e limpeza da fibra e a lavagem do material são realizados de igual forma à das amostras de água de piscina (ver secção 3.1.4.2).

O *vial* de 40 mL que contém a amostra de ar é colocado num banho de água aquecido a 30°C por uma placa de aquecimento, pois esta é a temperatura aproximada do ar em piscinas interiores. O suporte da fibra perfura o septo do *vial* e coloca-se a fibra em contacto com o ar dentro do *vial*. A partir deste momento, ocorre a extração dos compostos para a fibra durante 50 min. Imediatamente após a extração, a fibra é recolhida e encaminhada diretamente para o cromatógrafo onde é mantida em dessorção por 10 min após o início de cada corrida.

3.2.1.5 Condições cromatográficas

As amostras extraídas através do método HS-SPME foram analisadas exatamente nas mesmas condições da análise de amostras de água de piscina (ver secção 3.1.5).

3.2.2 Tubos de adsorção

3.2.2.1 Reagentes, material e equipamento utilizado

Os tubos de adsorção apropriados para a amostragem dos compostos em causa são de carvão ativado da marca SKC, referência 226-01, com 70 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro externo, com 100 mg de carvão ativado na camada analítica ou de amostragem (A) e 50 mg de carvão ativado na camada de controlo (B) (Figura 12).

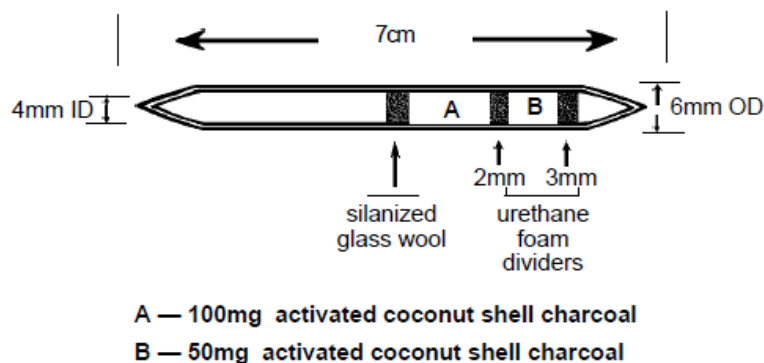


Figura 12 – Representação esquemática dos tubos de carvão ativado (Supelco, 1997)

Para a preparação de padrões de clorofórmio utilizou-se clorofórmio (EMPARTA® ACS) com 99,0-99,4% de pureza da Merck, sendo as diluições realizadas com dissulfureto de carbono (CS₂) (EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur) com 99,9% de pureza da Merck.

A bomba de amostragem é a mesma utilizada no método HS-SPME (ver secção 3.2.1.1).

3.2.2.2 Preparação das soluções padrão

Retirou-se uma quantidade apropriada de clorofórmio puro para um balão de 10 mL contendo previamente CS₂, e depois perpez-se o volume com este.

O volume de clorofórmio necessário (V) para preparar uma solução com uma concentração C é dado pela equação 1 (Supelco, 1997):

$$V = \frac{C \times V_{ar\ corrigido} \times M}{24450 \times D} \times V_{CS_2} \quad Eq. 1$$

Onde:

V – volume de TCM (μ L TCM) a adicionar de modo a obter uma concentração C

C – concentração estabelecida para o clorofórmio no ar (ppm)

$V_{ar\ corrigido}$ – volume de ar extraído na amostragem (L) corrigido para 25 °C e 760 mmHg

M – massa molar do analito (119,4 g/mol para o TCM)

24450 – volume molar de um gás (mL/mol) a 25 °C e 760 mmHg

D – massa volúmica do analito (1,48 g/mL para o TCM)

V_{CS_2} – volume de CS_2 (mL)

O volume de ar extraído é corrigido através da equação 2:

$$V_{ar\ corrigido} = V_{ar} \times \frac{P}{760} \times \frac{298}{T} \quad Eq. 2$$

V_{ar} – volume de ar extraído na amostragem (L)

P – pressão (mmHg)

T – temperatura (K)

Desta maneira prepararam-se padrões de clorofórmio com a concentração de 20, 35, 50, 75 e 100 ppm.

3.2.2.3 Amostragem

As extremidades de vidro do cartucho de carvão ativado são quebradas e o mesmo é acoplado à bomba amostradora de ar por meio de um tubo flexível de teflon. A bomba foi calibrada para um caudal de 0,2 L/min de acordo com a recomendação da norma NIOSH 1003 de modo a recolher 15 L de ar num tempo total de 75 min.

As amostras foram recolhidas exatamente nos mesmos locais da amostragem relativos à técnica HS-SPME (ver secção 3.2.1.3).

Após amostragem, as duas extremidades dos cartuchos foram tapadas e estes foram conservados no frigorífico a 4°C até posterior análise.

3.2.2.4 Método de extração

De modo a iniciar o procedimento de extração do TCM, após a amostragem, o carvão ativado da camada de amostragem (A) e da camada de controlo (B) são separados em *vials* de 2 mL. É adicionado 1 mL de CS₂ a cada *vial* e estes são submetidos a agitação ocasional durante 30 min. Após esse período, os *vials* são deixados em repouso para que ocorra a deposição do carvão em suspensão. Deste modo, os compostos em causa vão passar para o sobrenadante e, posteriormente, 1 µL vai ser transportado para o GC através de uma seringa, de modo a que os compostos possam ser quantificados. É necessário fazer um ensaio em branco, sem que o tubo de adsorção tenha sido utilizado.

3.2.2.5 Condições cromatográficas

As amostras extraídas com os tubos de adsorção foram analisadas num cromatógrafo CP 9000 da CHROMPACK com um detetor FID cujas condições de operação estão representadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de operação do GC-FID

Coluna	VF-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm da VARIAN
Detetor	FID
Gás de arraste	Azoto (50 kPa)
Gás de <i>make up</i>	Ar reconstituído e hidrogénio
Temperatura do injetor	200°C
Temperatura do detetor	250°C
Programa de temperatura	40°C (3 min.) 8°C/min até 150°C Tempo total: 17,38 min

3.3 Determinação de Outros Parâmetros

Para além da análise de THMs na água e ar de piscinas, determinaram-se também outros parâmetros que influenciam a formação destes compostos. Na Tabela 10 estão representados os parâmetros medidos bem como a descrição do equipamento utilizado e os métodos analíticos aplicados.

Tabela 10 – Equipamento realizado para a determinação dos parâmetros analisados e respetivos métodos analíticos

Parâmetro	Equipamento	Marca	Modelo	Unidades	Método Analítico
pH	Medidor de pH com termómetro	WTW	pH 340i	Escala de Sorënsen	Electrometria (Potenciometria)
Temperatura da água				°C	Termometria
Carbono orgânico	Analizador de carbono	Shimadzu	TOC-VCSN	mg C/L	Cálculo (CT-Cl)
Cloro livre	Espetrofotómetro	Hach	DR/2000	mg Cl ₂ /L	DPD-colorimetria
Temperatura do ar	Analizador da velocidade do ar	TSI	Velocicalc® Air Velocity Meter 9545	°C	Termometria
Humidade				%	

A leitura dos valores de pH, da temperatura da água e do ar e da humidade foi realizada no próprio local sendo que os outros parâmetros foram quantificados no laboratório.

Relativamente aos locais de amostragem, todos estes parâmetros foram analisados nos quatro cantos da piscina do mesmo modo que para a análise dos THMs na água (ver secção 3.1.3).

4 Resultados e Discussão

4.1 Otimização dos Fatores de Extração de THMs em amostras de Água Utilizando a Técnica HS-SPME

A otimização foi realizada mantendo todas as condições cromatográficas constantes para uma solução previamente preparada com a concentração de 25 µg/L em cada um dos analitos, à qual se adicionou 0,4 g de cloreto de sódio e com uma agitação de 300 rpm. As gamas de valores iniciais selecionados para as diferentes variáveis a otimizar, ou seja, a temperatura e tempo de extração e o tempo de dessorção foram escolhidas com base na consulta bibliográfica realizada (Tabela 7 e Tabela 11).

Tabela 11 – Condições de extração para a análise de THMs em águas de consumo humano utilizando a técnica HS-SPME

Referência	Beleza, 2005	Cho et al, 2003	González et al.,2011	Pereira, 2007	Saesim et al, 2009
Matriz	água consumo	água consumo	água consumo	água dessalinizada	água consumo
Extração	HS-SPME (100 µm PDMS)	HS-SPME (85 µm CAR/PDMS)	HS-SPME (75 µm CAR/PDMS)	HS-SPME (85 µm CAR/PDMS)	HS-SPME (100 µm PDMS)
Tempo de extração	15 min	30 min	30 min	20 min	6 min
Temperatura de extração	60 °C	35°C	37,5°C	35°C	20°C
Tempo de dessorção	6 min	4 min	4 min	5 min	2,5 min
Velocidade de agitação				500 rpm	800 rpm
Volume do vial	4 mL	40 mL	4 mL	40 mL	4 mL
Volume da amostra	1,6 mL	20 mL	2 mL	25 mL	1,8 mL
Análise Cromatográfica	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD

Uma otimização fatorial com 2 níveis e 3 fatores a otimizar tem 2³ combinações de fatores possíveis. Assim sendo, foram realizados 8 ensaios com 1 réplica para cada um e 3 ensaios ao centro, ou seja, no ponto médio entre o valor máximo e mínimo de cada fator, de modo a determinar a variação do erro. Considerou-se que a variável resposta a ser otimizada é a soma das áreas dos picos dos vários compostos a analisar sendo assim favorável o valor mais elevado.

Definiu-se o nível inferior como -1 e o nível superior como 1, sendo o centro denominado por 0. O nível inferior vai assim representar o valor mínimo e o nível superior o valor máximo atribuído a cada parâmetro.

De maneira a facilitar o processo referente ao tratamento de dados das otimizações realizadas, utilizou-se o *software* estatístico Minitab versão 16. Este *software* permite fazer o tratamento estatístico dos dados e gerar gráficos para avaliar os efeitos.

O programa Minitab exhibe o valor absoluto dos efeitos no diagrama de Pareto. Quaisquer efeitos que se estendam para além da linha de referência são significativos, ou seja, numa nova otimização, os fatores significativos seriam aqueles que teriam de assumir novos valores. Contudo, este diagrama não indica o modo como estes parâmetros vão variar, ou seja, se a resposta vai ser máxima para um aumento ou diminuição de um determinado parâmetro. Pela análise do gráfico de efeitos principais consegue-se assim determinar o sentido do aumento da resposta para cada um dos fatores.

Para uma primeira otimização, definiu-se uma gama alargada de valores para os diferentes níveis referentes aos fatores a otimizar (Tabela 12). Esta gama permite analisar, de um modo abrangente, como as respostas variam e em que sentido é que as condições ótimas se encontram.

Tabela 12 – Valores atribuídos aos níveis para cada fator no primeiro planeamento experimental

FATORES	NÍVEIS		
	-1	0	1
Temperatura de extração (°C)	40	55	70
Tempo de extração (min)	15	22,5	30
Tempo de dessorção (min)	4	6	8

Na Tabela 13 apresentam-se os resultados obtidos para o primeiro planeamento experimental realizado.

Tabela 13 – Representação das respostas obtidas no primeiro planeamento experimental realizado

Ensaio	FATORES DE CONTROLO					FATORES DE CONTROLO CODIFICADOS					RESPOSTA (ÁREA DOS PICOS)				
	Temperatura de extração (°C)	Tempo de extração (min)	Tempo de dessorção (min)	Temperatura de extração	Tempo de extração	Tempo de dessorção	Tempo de extração	Tempo de dessorção	Tempo de extração	Tempo de dessorção	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
1	40	15	4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2.457.326	19.450.764	21.749.469	11.781.966	55.439.525	
										1.827.002	15.127.568	17.042.887	9.532.889	43.530.346	
2	70	15	4	1	1	-1	-1	-1	1.911.602	14.327.141	16.456.562	8.820.663	41.515.968		
									1.861.700	15.141.832	17.599.578	10.082.336	44.685.446		
3	40	30	4	-1	-1	1	1	-1	3.200.896	21.868.120	24.957.820	12.423.632	62.450.468		
									3.086.230	23.062.297	24.211.058	12.715.035	63.074.620		
4	70	30	4	1	1	1	1	-1	2.400.736	16.447.502	19.124.379	10.077.012	48.049.629		
									2.501.104	18.376.662	22.417.267	11.936.848	55.231.881		
5	40	15	8	-1	-1	-1	-1	1	2.471.956	20.919.599	23.252.746	12.468.412	59.112.713		
									2.080.342	16.583.775	18.636.616	10.410.307	47.711.040		
6	70	15	8	1	1	-1	-1	1	1.266.030	9.864.418	11.917.674	7.120.213	30.168.334		
									1.758.922	13.348.978	16.020.763	8.647.280	39.775.943		
7	40	30	8	-1	-1	1	1	1	3.084.945	20.304.876	23.032.677	11.272.859	57.695.357		
									2.864.830	22.832.517	24.482.019	12.683.381	62.862.746		
8	70	30	8	1	1	1	1	1	2.282.962	17.585.133	21.990.214	11.861.710	53.720.018		
									1.907.241	15.772.907	20.169.283	11.474.161	49.323.592		
9									2.785.857	19.639.902	20.758.201	10.698.255	53.882.215		
10	55	22,5	6	0	0	0	0	0	2.769.311	19.067.262	20.451.737	10.639.150	52.927.460		
11									2.498.963	19.660.656	21.894.089	11.658.986	55.712.694		

Na Figura 13 está representado o diagrama de Pareto referente ao primeiro planeamento realizado.

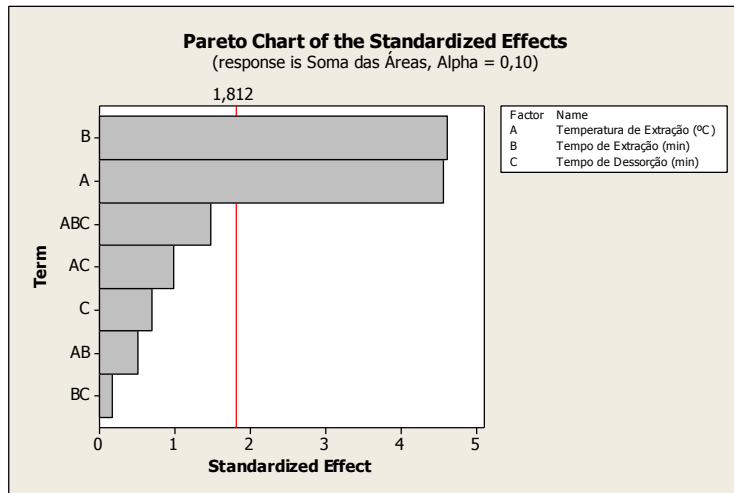


Figura 13 – Diagrama de Pareto para o primeiro planeamento experimental realizado

De acordo com a Figura 13, o diagrama de Pareto mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 1,812 são significativos, sendo, neste caso que os fatores significativos são a temperatura e o tempo de extração. Na Figura 14, pode-se determinar o sentido da variação dos fatores.

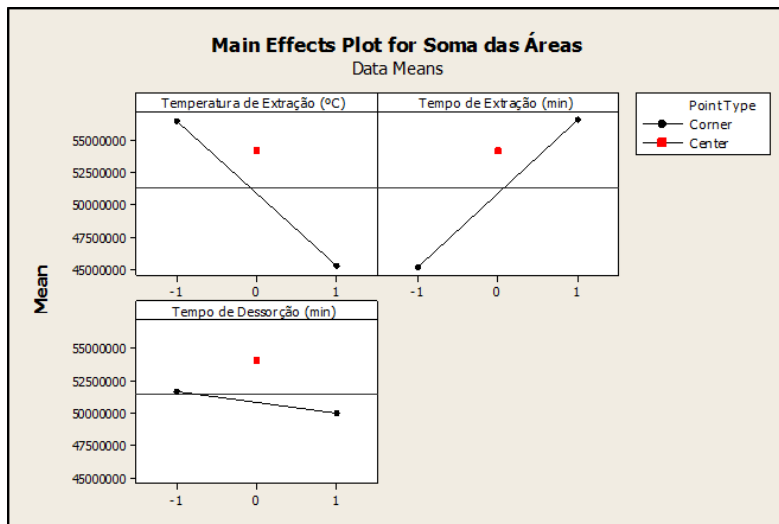


Figura 14 – Gráfico de efeitos principais para o primeiro planeamento experimental

A análise dos resultados aponta assim que o próximo planeamento deve ser efetuado tendo em conta a diminuição da temperatura de extração e o aumento do tempo de extração. Estes resultados vão de encontro aos conceitos teóricos pois, relativamente à temperatura de extração, um aumento pode, por um lado, aumentar

o coeficiente de difusão, ou seja, facilitar a transferência de massa da fase líquida para o *headspace* do *vial* mas, por outro lado, faz diminuir a constante de distribuição entre a fibra e a amostra, dificultando assim a absorção dos compostos na fibra (Pawliszyn, 1997). Deste modo, uma diminuição da temperatura de extração pode ser favorável para o aumento da resposta.

Relativamente ao tempo de extração, como o objetivo do método SPME é alcançar o equilíbrio no sistema, quanto maior for o valor deste fator, maior é a resposta obtida até se atingir o equilíbrio.

Apesar do tempo de dessorção não ser significativo no planeamento efetuado, diminuiu-se o valor deste parâmetro de modo a estar mais próximo dos valores da Tabela 11.

Para a realização do novo planeamento, diminuiu-se a amplitude de todos os fatores estando os novos valores atribuídos representados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores atribuídos aos níveis para cada fator no segundo planeamento experimental

FATORES	NÍVEIS		
	-1	0	1
Temperatura de extração (°C)	35	45	55
Tempo de extração (min)	20	25	30
Tempo de dessorção (min)	4	5	6

Os resultados obtidos para o segundo planeamento experimental realizado estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 – Representação das respostas obtidas no segundo planeamento experimental realizado

Ensaio	FATORES DE CONTROLO					FATORES DE CONTROLO CODIFICADOS					RESPOSTA (ÁREA DOS PICOS)				
	Temperatura de extração (°C)	Tempo de extração (min)	Tempo de desorção (min)	Temperatura de extração	Tempo de extração	Temperatura de extração	Tempo de extração	Tempo de desorção	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas		
1	35	20	4	-1	-1	-1	-1	-1	3.920.226	28.035.854	28.067.880	13.542.915	73.566.875		
2	55	20	4	1	-1	-1	-1	-1	3.392.268	24.282.651	25.318.106	12.688.569	65.681.594		
3	35	30	4	-1	1	1	-1	-1	3.371.448	26.328.069	27.070.926	12.285.362	69.055.805		
4	55	30	4	1	-1	1	-1	-1	3.266.409	28.695.946	31.224.814	14.500.244	77.687.413		
5	35	20	6	-1	-1	-1	1	1	3.489.817	29.084.192	31.018.870	15.670.866	79.263.745		
6	55	20	4	1	1	1	-1	-1	3.822.144	26.493.698	27.313.376	13.758.508	71.187.726		
7	35	30	6	-1	1	1	1	1	2.978.440	24.011.252	25.255.350	10.794.331	63.039.372		
8	55	30	6	1	-1	-1	1	1	2.766.189	22.496.284	24.498.335	12.643.396	62.404.204		
9	35	20	6	-1	-1	-1	1	1	3.390.945	27.508.847	29.107.189	15.059.539	75.066.521		
10	55	20	6	1	1	-1	-1	-1	3.414.958	25.105.598	26.570.917	13.404.752	68.496.225		
11	35	30	6	-1	1	1	1	1	3.071.176	22.839.571	23.963.622	12.049.150	61.923.519		
12	55	30	6	1	-1	-1	1	1	3.214.134	24.494.685	26.257.736	13.349.574	67.316.130		
13	35	20	6	-1	1	1	1	1	3.836.332	26.454.361	27.660.075	12.836.686	72.787.464		
14	55	30	6	1	-1	-1	1	1	3.923.577	28.873.334	28.829.499	14.540.751	76.167.161		
15	35	20	6	-1	1	1	1	1	2.105.957	16.574.750	19.738.844	10.954.034	49.373.585		
16	55	30	6	1	-1	-1	1	1	1.862.467	18.548.784	23.293.567	13.157.106	56.861.924		
17	35	20	6	-1	1	1	1	1	4.336.792	35.403.436	36.669.568	17.413.902	93.823.698		
18	55	25	5	0	0	0	0	0	4.219.629	31.053.530	31.223.113	15.326.277	81.822.549		
19	35	30	6	-1	1	1	1	1	4.131.951	31.499.166	31.528.014	16.281.271	83.440.402		

Na Figura 15 está representado o diagrama de Pareto respetivo ao segundo planeamento experimental realizado.

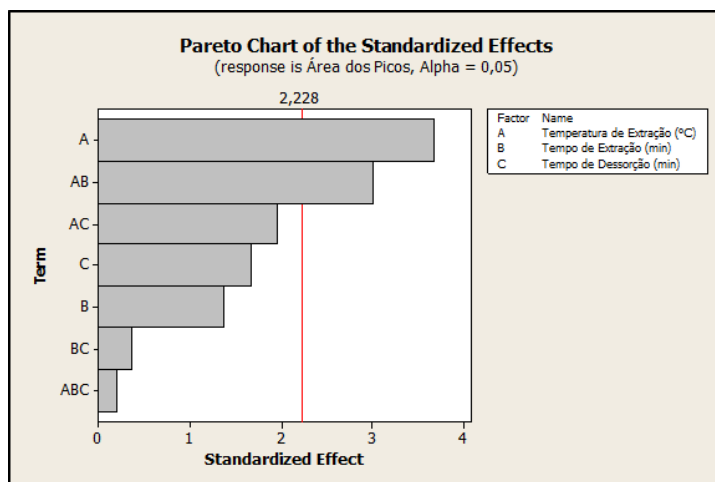


Figura 15 – Diagrama de Pareto para o segundo planeamento experimental realizado

De acordo com a Figura 15, o diagrama de Pareto mostra que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 2,228 são significativos, sendo, neste caso que os fatores significativos são a temperatura de extração e a relação entre a temperatura e o tempo de extração. Na Figura 16 está representado o gráfico de efeitos principais.

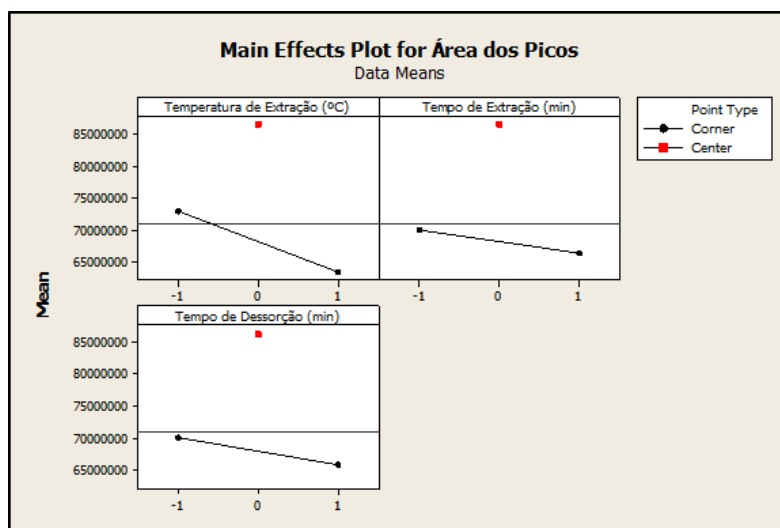


Figura 16 – Gráfico de efeitos principais para o segundo planeamento experimental

Como a média das repostas para todos os parâmetros é máxima para os valores centrais, considerou-se que foram encontradas as condições ótimas.

Assim, as condições ótimas são obtidas para uma temperatura de extração de 45°C, um tempo de extração de 25 min e um tempo de dessorção de 5 min.

Comparando as condições ótimas obtidas através do planeamento experimental efetuado e os valores dos fatores nos diversos artigos e teses consultados, observa-se que a temperatura de extração é um pouco superior àquela que é usada na maior parte dos estudos (Tabela 11). Contudo, é inferior ao valor máximo de 60°C.

O tempo de extração e o tempo de dessorção estão dentro do intervalo de valores usados (Tabela 11). O tempo de extração é ligeiramente inferior ao tempo máximo de 30 min e o tempo de dessorção é igual a 5 min como na referência Pereira, 2007.

Como tal, os valores obtidos para os vários fatores vão de encontro ao esperado e dentro dos limites dos valores usados nas referências consultadas.

4.2 Análise de THMs em Amostras de Água de Piscina

Após a otimização das condições de extração, realizou-se a análise de algumas amostras cegas de água de piscina fornecidas pelo Centro de Estudos de Águas do Instituto Superior de Engenharia do Porto, de modo a verificar a qualidade do método implementado, atendendo a que estas amostras foram também enviadas para análise num laboratório externo.

Para a realização destas análises, foram utilizadas duas colunas cromatográficas pois, tal como já foi referido, devido a outros trabalhos que decorreram em simultâneo no mesmo cromatógrafo, a coluna inicialmente utilizada teve de ser substituída por outra que foi mantida até ao final do estudo e que permitiu, igualmente, a devida separação dos analitos.

Na Tabela 16 estão representados os tempos de retenção para os diferentes compostos em estudo nas duas colunas utilizadas.

Tabela 16 – Tempos de retenção registados para as duas colunas utilizadas

Composto	Tempo de retenção (min)	
	TG-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm	ZB-XLB, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm
TCM	3,29	3,09
BDCM	4,13	4,55
CDBM	5,66	6,42
TBM	7,39	8,39

Na Figura 17 estão representados exemplos de cromatogramas obtidos para as diferentes colunas.

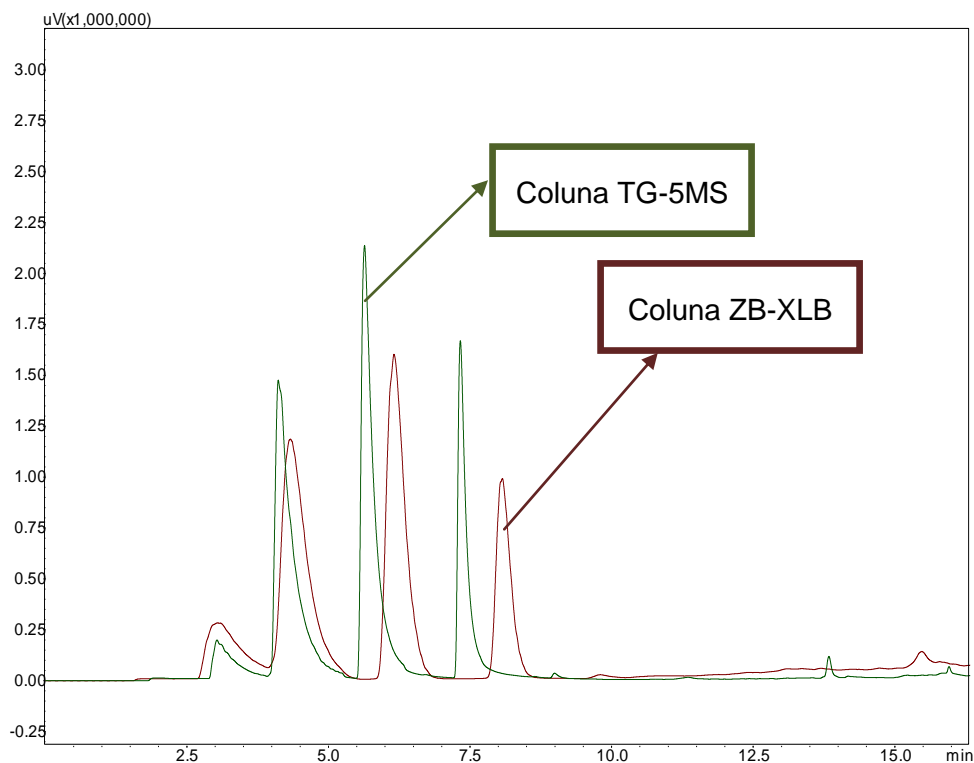


Figura 17 – Cromatograma obtido para uma solução com 100 µg/L de THMs para a coluna TG-5MS e ZB-XLB

Como se pode observar, os tempos de retenção são diferentes para as duas colunas. Relativamente às respostas obtidas, apesar de não ser muito perceptível, na coluna ZB-XLB obtém-se uma maior resposta do que na TG-5MS.

4.2.1 Curvas de calibração relativa à aplicação da técnica HS-SPME na água

Foram construídas curvas de calibração com 5 níveis de concentração para as duas colunas utilizadas. De modo a verificar possíveis alterações nas respostas, as curvas de calibração foram repetidas em dias diferentes. No Anexo A estão apresentadas, em formato de tabela, as respostas das duas colunas em diferentes dias. Cada nível de concentração foi analisado em duplicado.

Nas Figura 18 a 21, estão representadas as curvas de calibração referentes à coluna TG-5MS em 2 dias diferentes.

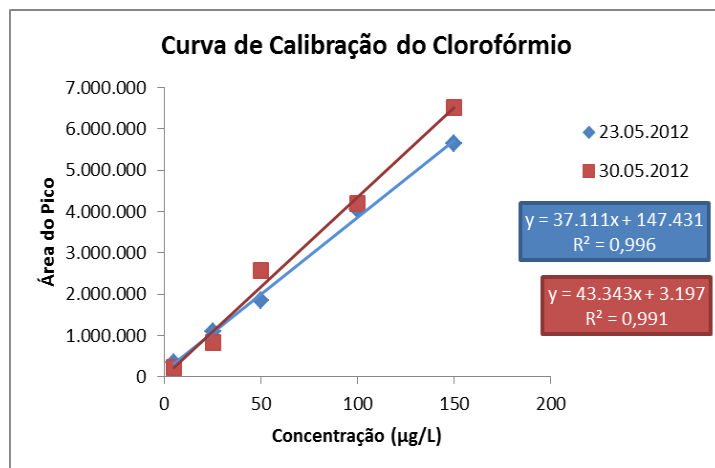


Figura 18 – Curvas de calibração do TCM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias

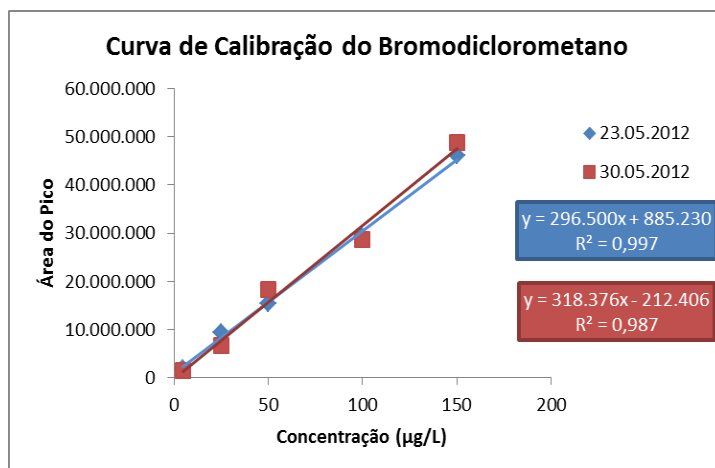


Figura 19 – Curvas de calibração do BDCM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias

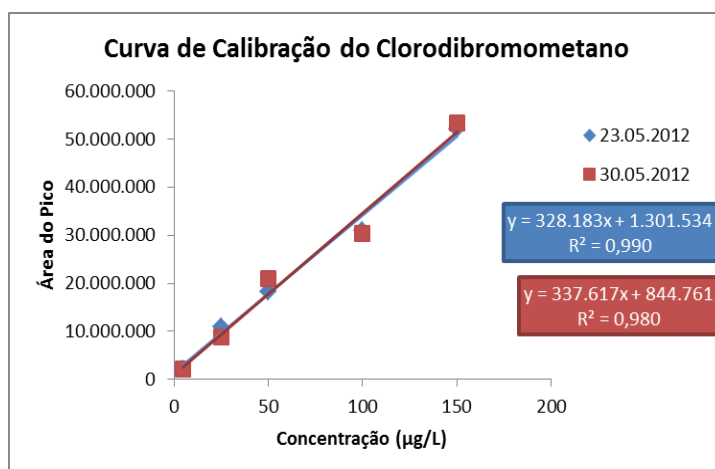


Figura 20 – Curvas de calibração do CDBM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias

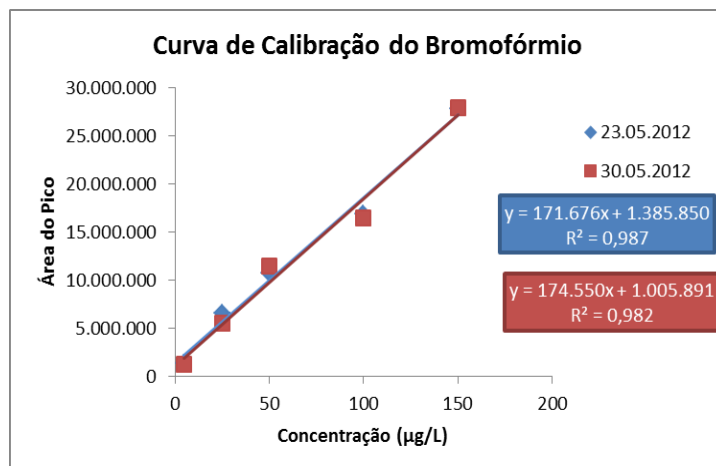


Figura 21 – Curvas de calibração do TBM referentes à coluna TG-5MS em diferentes dias

As curvas de calibração para a coluna TG-5MS foram realizadas com 7 dias de diferença. Pode-se constatar que os declives são aproximados havendo um maior desvio dos valores para o clorofórmio (Figura 18). Verifica-se também um aumento do declive de um dia para o outro. As diferenças nas respostas podem ser atribuídas, entre outros fatores, à variação da resposta no detetor.

Relativamente ao coeficiente de variação relativo aos ensaios e às suas réplicas (Anexo A), determinaram-se valores entre 0,5 e 15,9% estando a maior parte dos valores abaixo dos 10%.

As curvas de calibração referentes à coluna ZB-XLB em 3 dias diferentes estão representadas nas Figuras 22 a 25.

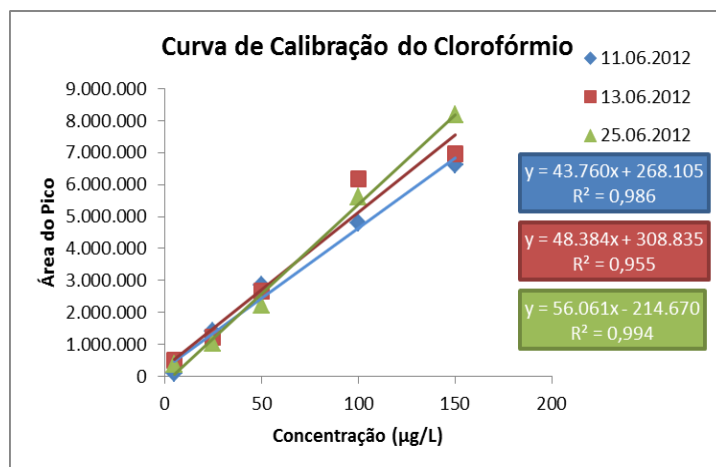


Figura 22 – Curvas de calibração do TCM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias

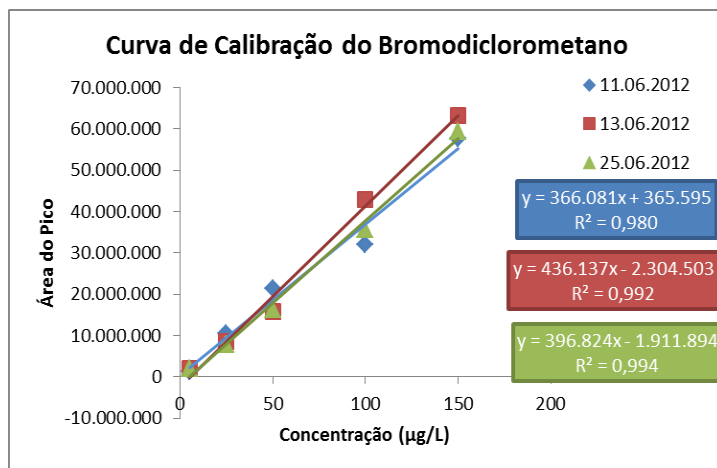


Figura 23 – Curvas de calibração do BDCM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias

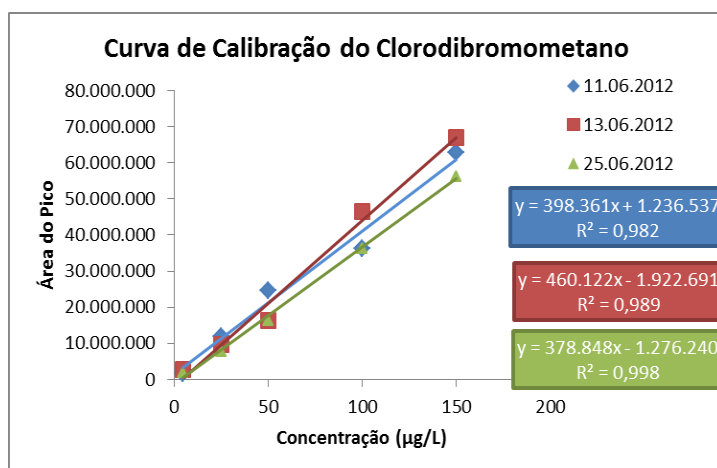


Figura 24 – Curvas de calibração do CDBM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias

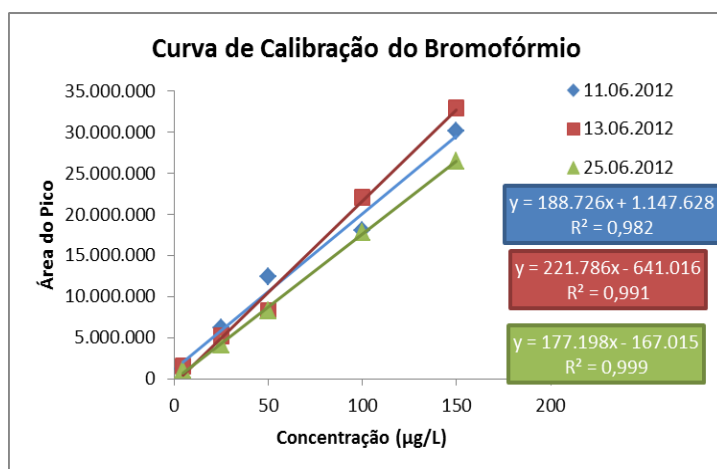


Figura 25 – Curvas de calibração do TBM referentes à coluna ZB-XLB em diferentes dias

Pela análise das curvas de calibração relativas à coluna ZB-XLB, constata-se que não há uma tendência na variação dos declives ao longo do tempo para os diferentes compostos.

Foram determinados os valores dos coeficientes de variação para as réplicas que se situam entre 0,2 e 19,2% havendo, na maior parte dos casos, valores abaixo de 10% (Anexo A).

4.2.1.1 Limites de detecção e quantificação

A sensibilidade de um método analítico como um todo é definida em termos de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Nas Tabelas 17 e 18 estão representadas, para as duas colunas utilizadas, as várias curvas de calibração para os diferentes compostos em estudo nos vários dias e os seus respectivos coeficientes de correlação, limites de detecção e quantificação.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados da seguinte forma:

$$LD (\mu g / L) = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{m} \quad \text{Eq. 3} \quad LQ (\mu g / L) = \frac{10 \times S_{y/x}}{m} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde $S_{y/x}$ representa o desvio padrão associado ao declive da reta de calibração, m.

Tabela 17 – Retas de calibração para os diferentes trihalometanos e respetivos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para a coluna TG-5MS

COMPOSTO	DIA	CURVA DE CALIBRAÇÃO	R ²	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
TCM	23.05.2012	y = 37111x+147431	0,966	13,56	41,10
	30.05.2012	y = 43343x+3197	0,991	21,86	66,25
BDCM	23.05.2012	y = 296500x+885230	0,997	12,46	37,77
	30.05.2012	y = 318376x-212406	0,987	25,45	77,13
CDBM	23.05.2012	y = 328183x+1301534	0,990	22,56	68,36
	30.05.2012	y = 337617x+844761	0,980	32,04	97,10
TBM	23.05.2012	y = 171676x+1385850	0,987	25,68	77,81
	30.05.2012	y = 174550x+1005891	0,982	30,64	92,86

Tabela 18 – Retas de calibração para os diferentes trihalometanos e respetivos limites de deteção (LD) e quantificação (LQ) para a coluna ZB-XLB

COMPOSTO	DIA	CURVA DE CALIBRAÇÃO	R ²	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
TCM	11.06.2012	$y = 43760x + 268105$	0,986	26,60	80,62
	13.06.2012	$y = 48384x + 308835$	0,955	48,89	148,15
	25.06.2012	$y = 56061x - 214670$	0,994	18,17	55,05
BDCM	11.06.2012	$y = 366081x + 365595$	0,980	32,29	97,86
	13.06.2012	$y = 436137x - 2304503$	0,992	19,59	59,38
	25.06.2012	$y = 396824x - 1911894$	0,994	17,92	54,36
CDBM	11.06.2012	$y = 398361x + 1236537$	0,982	30,80	93,33
	13.06.2012	$y = 460122x - 1922691$	0,989	23,58	71,46
	25.06.2012	$y = 378848x - 1276240$	0,998	10,22	30,97
TBM	11.06.2012	$y = 188726x + 1147628$	0,982	30,21	91,53
	13.06.2012	$y = 211786x - 641016$	0,991	21,43	64,94
	25.06.2012	$y = 177198x - 167015$	0,999	6,82	20,68

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que se obteve uma boa linearidade devido ao valor elevado e sempre maior que 0,95 do coeficiente de correlação (R²).

Relativamente aos valores do LD e LQ verifica-se que, para o mesmo composto e mesma coluna, ocorrem variações nos limites obtidos e que os limites determinados por este processo de cálculo são muito elevados, situando-se próximo de valores de concentração intermédia dos padrões usados na construção da curva de calibração. Contudo, como se pode observar nas Figuras 18 a 25 e também através do valor do coeficiente de correlação, esta técnica apresenta boa linearidade. Por outro lado, os valores obtidos para as análises em duplicado de cada nível de concentração revelam, de um modo geral, coeficientes de variação inferiores a 10% (Anexo A). Assim, pode-se admitir que a utilização de outra fórmula de cálculo para o valor dos limites analíticos conduzisse a valores mais satisfatórios.

4.2.2 Variação na resposta obtida para uma solução padrão de THMs ao longo do tempo

De modo a verificar como varia a resposta da metodologia analítica para uma determinada solução padrão de THMs determinou-se, para cada coluna, a área dos picos de cada um dos compostos em dias diferentes. Os valores referentes à variação dos padrões ao longo do tempo estão apresentados sob a forma de tabela no Anexo B.

Para a coluna TG-5MS, aplicou-se a técnica HS-SPME a uma solução de 250 µg/L de cada um dos compostos e obtiveram-se as respostas apresentadas na Figura 26 e Figura 27.

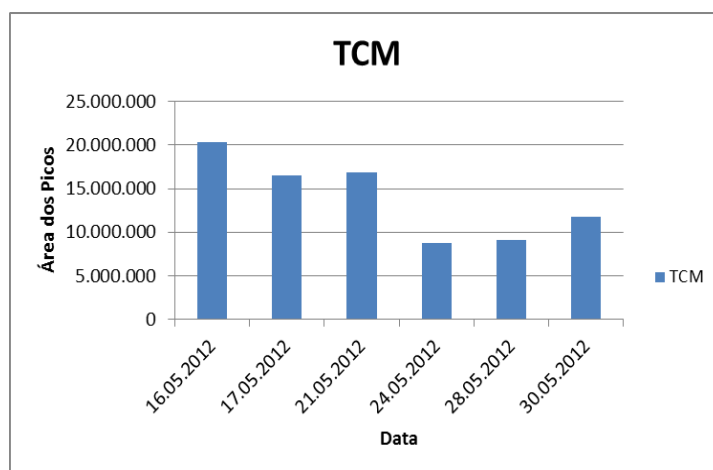


Figura 26 – Representação da variação das respostas do TCM ao longo do tempo para uma solução de 250 µg/L na coluna TG-5MS

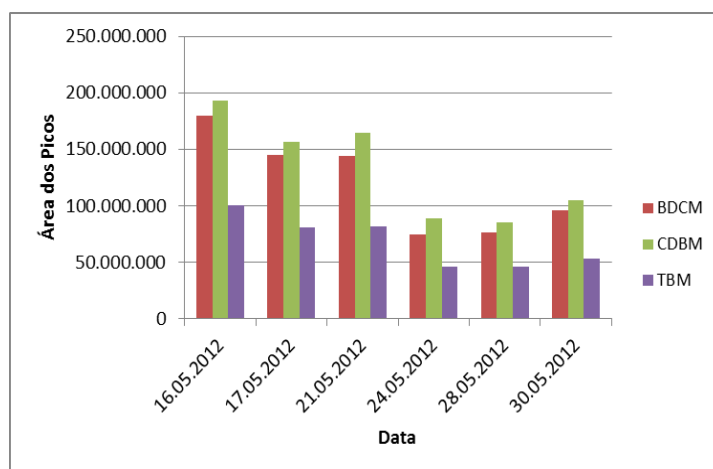


Figura 27 - Representação da variação das respostas do BDCM, CDBM e TBM ao longo do tempo para uma solução de 250 µg/L na coluna TG-5MS

Pode-se observar que a resposta varia ao longo do tempo sendo que a partir do dia 24.05.2012, a resposta diminui para cerca de metade. Esta situação pode ser explicada pelo facto de se ter preparado uma nova solução-mãe nessa data. Como os compostos são muito voláteis, a concentração do padrão preparado poderá ser inferior à da solução preparada inicialmente.

Relativamente à coluna ZB-XLB, aplicou-se a técnica HS-SPME a uma solução contendo os compostos em estudo com uma concentração de 50 µg/L em cada um deles. As representações das variações das respostas estão representadas na Figura 28 e Figura 29.

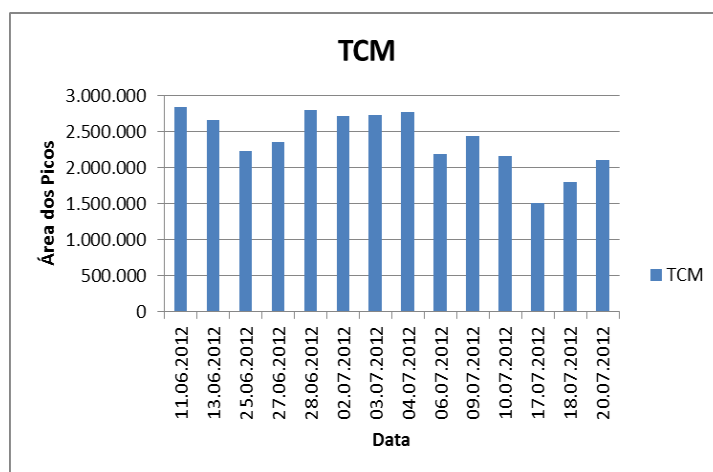


Figura 28 – Representação da variação das respostas do TCM ao longo do tempo para uma solução de 50 µg/L na coluna ZB-XLB

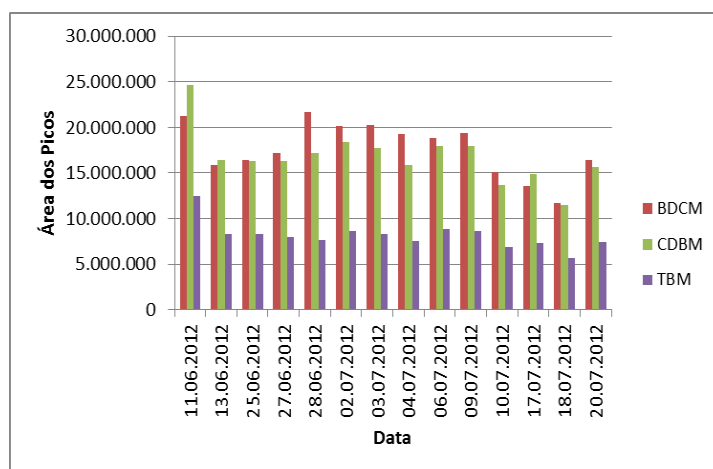


Figura 29 - Representação da variação das respostas do BDCM, CDBM e TBM ao longo do tempo para uma solução de 50 µg/L na coluna ZB-XLB

As respostas para os diferentes compostos oscilaram ligeiramente ao longo do tempo. No dia 17.07.2012, houve uma mudança da fibra que poderá ter contribuído para uma diminuição da resposta.

Esta análise serve, por um lado, para avaliar a robustez do método e, por outro, serve para tentar explicar possíveis variações não esperadas na análise de amostras reais de águas de piscina. São vários os fatores que podem contribuir para esta variabilidade e, por isso, torna-se necessário usar o máximo de cuidado na preparação das soluções de calibração, proceder a calibrações frequentes que são ainda mais importantes quando se procede à substituição da fibra de SPME.

4.2.3 Resultados obtidos para amostras de águas de piscina

Um fator que foi considerado neste trabalho foi a possibilidade de ocorrência do efeito de matriz. A matriz é o meio físico-químico em que o analito está disperso e, a determinação da resposta para os mesmos compostos em matrizes diferentes pode influenciar o sinal obtido. Assim, estes efeitos introduzem problemas analíticos devido à diferença das respostas.

Neste caso específico, tentou-se avaliar se existe efeito de matriz comparando os valores obtidos para as amostras usando as curvas de calibração preparadas com água ultrapura com os resultados obtidos pelo método de adição de padrão (Anexo C).

Foram analisadas 23 amostras de água de piscina e o único composto encontrado foi o TCM. Na Tabela 19 estão representadas as respostas e respectivas concentrações obtidas para o TCM pela análise das curvas de calibração, pelo método de adição de padrão e a concentração estimada por um laboratório externo, para um primeiro conjunto de 7 amostras analisadas usando a coluna TG-5MS.

A curva de calibração usada na quantificação por padrão externo foi a mais próxima da data de análise da amostra.

Tabela 19 – Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração, da aplicação do método de adição de padrão e o resultado referente ao laboratório externo na coluna TG-5MS

AMOSTRA	DATA DE ANÁLISE	RESPOSTA TCM	CONC. TCM (µg/L)	CONC. TCM PELO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO (µg/L)	CONC. TCM OBTIDA PELO LABORATÓRIO EXTERNO (µg/L)
1	12.04.2012	15.233.272	406,5		460
	10.05.2012	16.994.298	454		
	16.05.2012	15.128.714	403,7	256,6	
2	10.05.2012	1.594.450	39		68
3	17.05.2012	2.240.015	56,4	31,9	96
4	17.05.2012	2.782.531	71		88
	21.05.2012	781.454	17	16,6	
5	24.05.2012	1.886.546	46,9	70,8	21
	28.05.2012	791.074	18,2		
6	24.05.2012	1.846.344	45,8	57,4	18
	28.05.2012	991.782	22,8		
7	28.05.2012	1.646.242	37,9	69,8	19

Constatou-se que a repetição da análise após um certo tempo para as amostras 4, 5 e 6 conduziu a uma diminuição da concentração obtida. O TCM é um composto muito volátil por isso, sempre que o frasco que contém a amostra é aberto, há libertação de uma certa quantidade de TCM para a atmosfera. Por essa razão, considerou-se que o valor mais aproximado da realidade seria o valor da primeira análise.

Na Figura 30 estão representadas as concentrações obtidas pela curva de calibração, pelo método de adição de padrão e valores dados pelo laboratório externo para as várias amostras quantificadas.

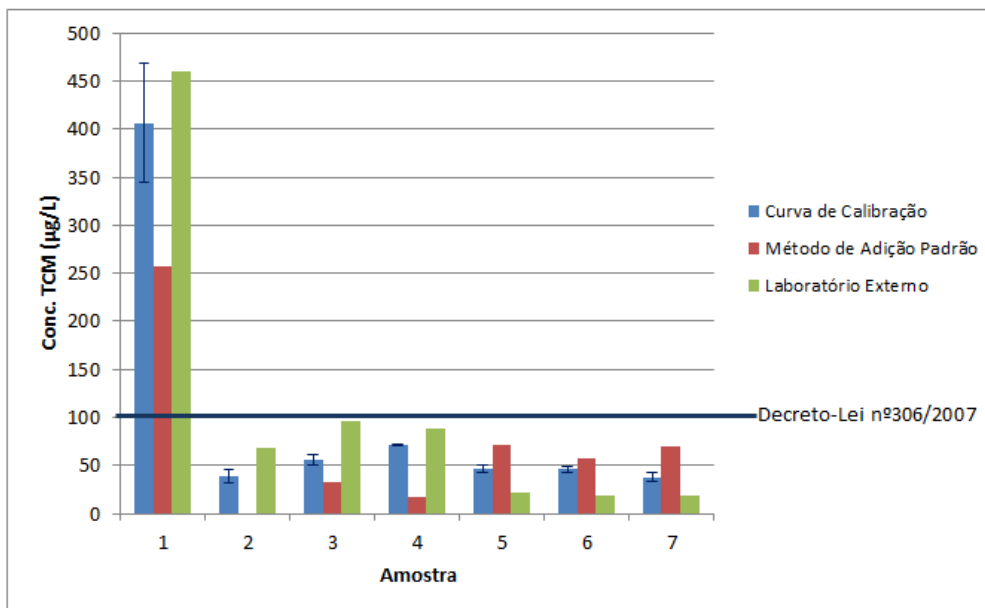


Figura 30 – Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração, pelo método de adição de padrão e pelo laboratório externo referentes à coluna TG-5MS

Pela análise da Figura 30, pode-se observar que os valores obtidos pelos diferentes métodos e pelo laboratório externo são diferentes.

Para o caso da aplicação do método de adição de padrão, os ensaios correspondentes às amostras 1 e 4 foram realizados em dias diferentes do dia em que foi obtido o resultado pela curva de calibração, o que pode justificar a grande diferença de resultados.

Contudo, na análise da amostra 3, 5, 6 e 7 constatou-se que a concentração obtida pelo método de adição de padrão é aquela que está mais afastada do valor obtido pelo laboratório externo, sendo cerca de 3 vezes superior no caso das amostras 5, 6 e 7.

Para as primeiras 4 amostras, os valores obtidos são sempre inferiores à concentração indicada pelo laboratório externo mas, a partir da 5ª amostra, acontece exatamente o contrário. Isto pode ser explicado pelo facto de entre a amostra 4 e 5 ter havido uma nova preparação da solução-mãe que, como já foi observado na Figura 26 e Figura 27, fez com que a resposta diminuísse para metade.

De acordo com o Decreto-Lei nº306/2007, a concentração máxima permitida para os THMs em águas de consumo é de 100 µg/L. Para esta coluna, a única amostra que excedeu esse limite foi a amostra 1.

Na Tabela 20 estão representadas as respostas e respectivas concentrações obtidas para o TCM, pelos vários métodos de calibração em diferentes dias de análise para um segundo conjunto de 13 amostras analisadas usando a coluna ZB-XLB.

Tabela 20 – Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração, da aplicação do método de adição de padrão e o resultado referente ao laboratório externo na coluna ZB-XLB

AMOSTRA	DATA DE ANÁLISE	RESPOSTA TCM	CONC. TCM (µg/L)	CONC. TCM PELO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO (µg/L)	CONC. TCM OBTIDA PELO LABORATÓRIO EXTERNO (µg/L)
8	27.06.2012	4.384.158	82,0		123
	28.06.2012	4.126.657	77,4	107	
9	27.06.2012	5.013.059	93,3		160
	02.07.2012	3.212.580	61,1	82,9	
10	27.06.2012	3.971.269	74,7		139
	02.07.2012	1.364.445	28,2	27,4	
11	27.06.2012	2.703.684	52,1		106
	03.07.2012	2.563.847	49,6	58,8	
12	27.06.2012	2.127.624	41,8		69
	04.07.2012	2.068.769	40,7	46,1	
13	27.06.2012	2.496.144	48,4		17
	06.07.2012	459.328	12,0	15,5	
14	27.06.2012	16.161.716	292,1		323
	10.07.2012	12.165.434	220,8		
15	28.06.2012	2.319.573	45,2		52
	10.07.2012	1.460.998	29,9	44,8	
16	28.06.2012	761.507	17,4		35
	11.07.2012	380.952	10,6	7,1	
17	17.07.2012	1.462.669	29,9	45,5	83
18	18.07.2012	2.311.886	45,1	63	65
19	20.07.2012	2.149.809	42,2	72,4	82
20	20.07.2012	1.921.926	38,1	85,1	47

Para a mesma amostra, tal como para a coluna TG-5MS, a data de análise tem influência na concentração sendo que a primeira análise é sempre aquela em que se obtém uma maior resposta e conseqüentemente uma maior concentração de TCM. Por esta razão, também se considerou que a primeira análise é aquela que

provavelmente corresponde a um valor mais próximo da concentração real da amostra.

Na Figura 31, estão ilustradas as concentrações obtidas para o TCM para este segundo conjunto de amostras.

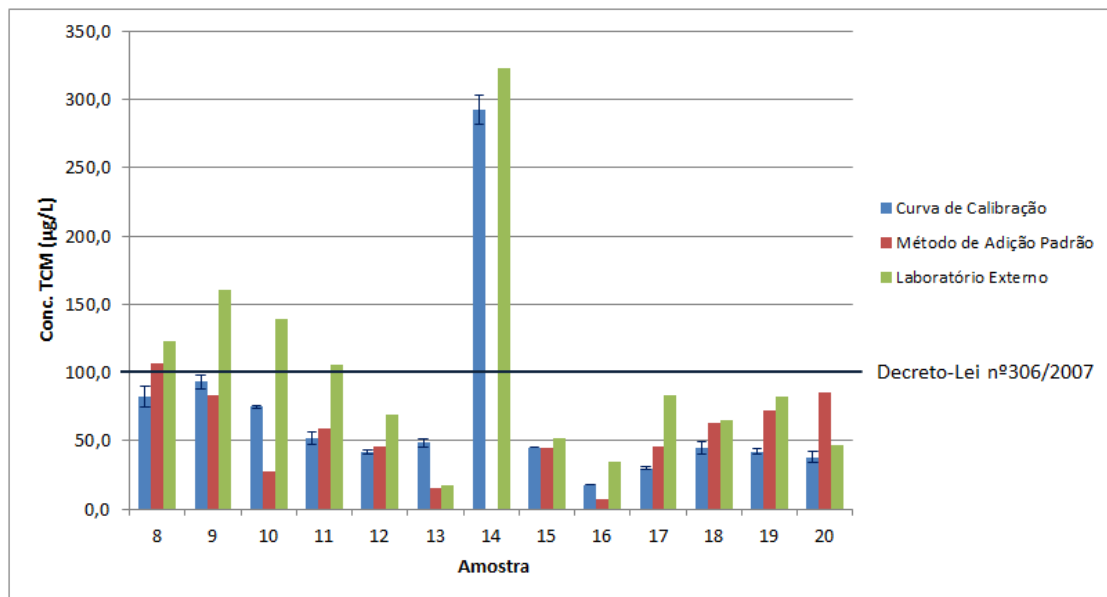


Figura 31 – Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração, pelo método de adição de padrão e pelo laboratório externo referentes à coluna ZB-XLB

Para a coluna ZB-XLB, em cerca de 85% das amostras, o valor obtido pelo laboratório externo é mais elevado do que o obtido pela curva de calibração e pelo método de adição de padrão.

Em 66,7% das amostras, o método cuja concentração de TCM está mais próxima da obtida pelo laboratório externo é o método de adição de padrão. Por esta razão, decidiu-se que, para posteriores análises, a água da piscina deverá ser analisada pelo método de adição de padrão visto ser o procedimento mais correto apesar de ser moroso.

Relativamente ao valor de referência para os THMs na água de piscina que é o valor limite para águas de consumo (100 µg/L), no que se refere aos resultados do laboratório externo, 5 amostras ultrapassaram esse valor. Pelos métodos internos, apenas 2 amostras, coincidentes com duas das anteriores, ultrapassaram esse valor.

Foram ainda analisadas 3 amostras cegas que não foram fornecidas pelo Centro de Estudos de Águas. Na Figura 32 estão representadas as concentrações de TCM obtidas pela curva de calibração e pelo método de adição de padrão.

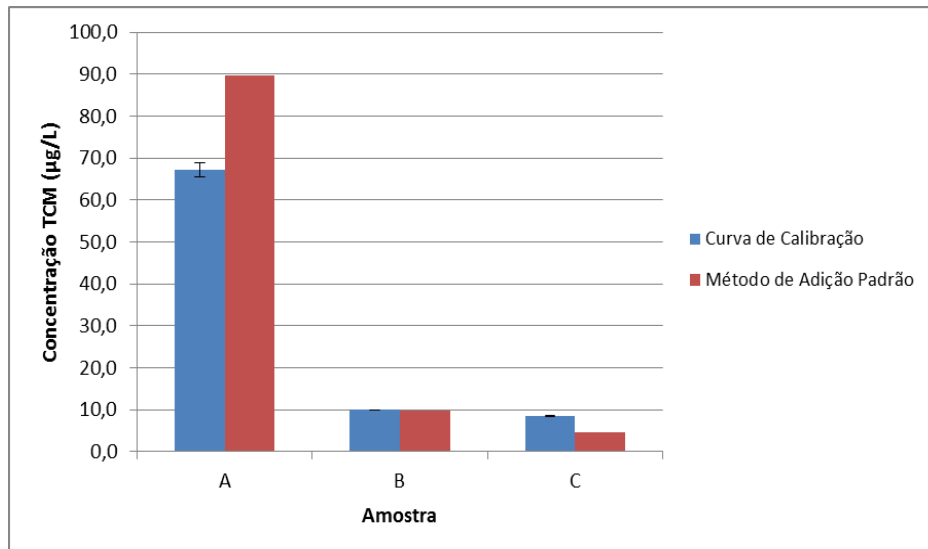


Figura 32 - Representação das concentrações de TCM pela curva de calibração e pelo método de adição de padrão para outras amostras cegas

Na Tabela 21 estão representadas as concentrações de TCM obtidas para as amostras cegas pelos 2 métodos estudados.

Tabela 21 - Valores referentes à concentração de TCM obtida através da curva de calibração e da aplicação do método de adição de padrão a amostras cegas na coluna ZB-XLB

AMOSTRA	DATA DE ANÁLISE	RESPOSTA TCM	CONC. TCM (µg/L)	CONC. TCM PELO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO (µg/L)
A	11.07.2012	3.549.460	67,1	89,7
B	12.07.2012	347.588	10,0	9,9
C	13.07.2012	255.359	8,4	4,5

A amostra A é aquela que apresenta valores superiores no que diz respeito à concentração de TCM seguida da amostra B e C. É possível ainda constatar que os valores da concentração de TCM estão todos abaixo do valor recomendado de 100 µg/L.

4.3 Curvas de Calibração para o Ar

Antes da amostragem, foram realizadas curvas de calibração para os compostos em estudo pelos dois métodos.

4.3.1 Método HS-SPME

As Figuras 33 a 36 representam as curvas de calibração referentes aos vários compostos em estudo obtidas para o ar através da aplicação da técnica HS-SPME proposta por Sá *et al.*, 2011.

Os valores referentes às curvas de calibração estão apresentados em formato de tabela no Anexo D.

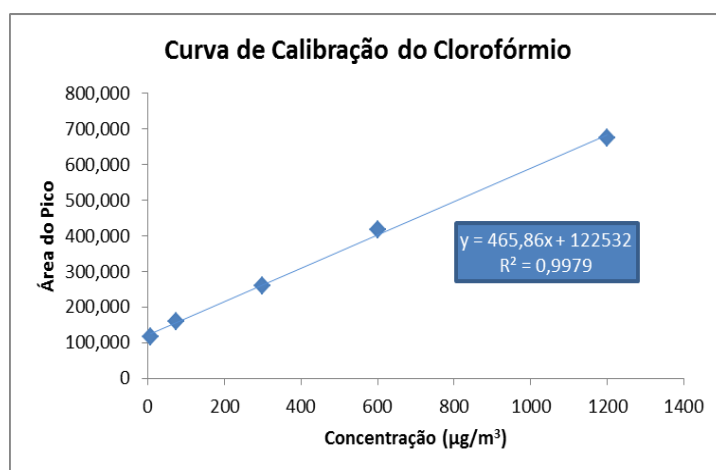


Figura 33 – Curva de calibração do TCM no ar pela técnica HS-SPME

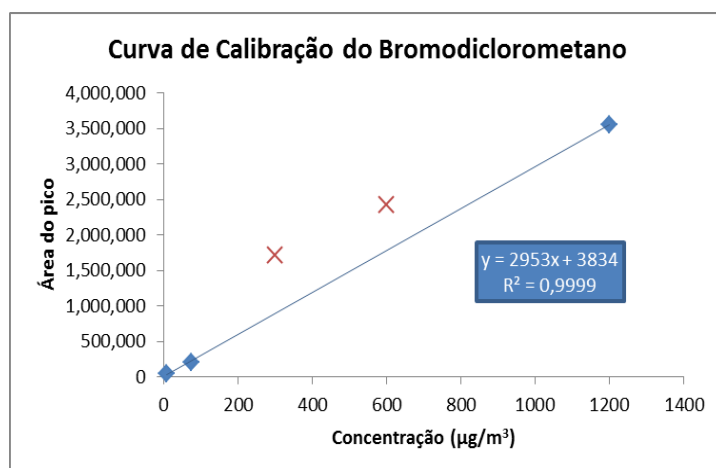


Figura 34 – Curva de calibração do BDCM no ar pela técnica HS-SPME

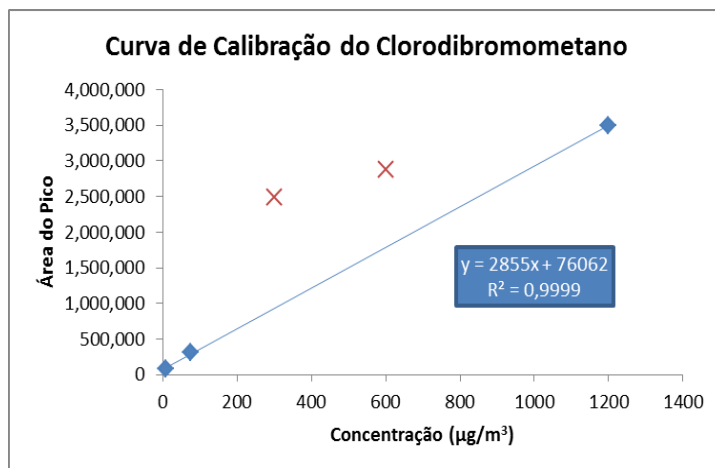


Figura 35 – Curva de calibração do CDBM no ar pela técnica HS-SPME

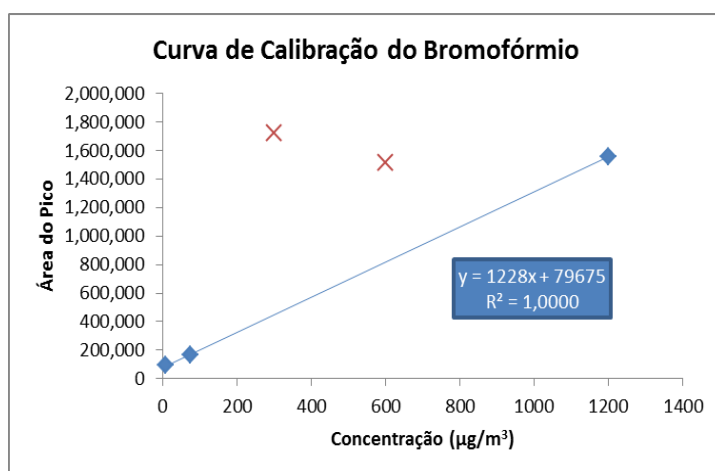


Figura 36 – Curva de calibração do TBM no ar pela técnica HS-SPME

De modo a melhorar o coeficiente de correlação obtido para os compostos em estudo, exceto o TCM, foram retirados alguns valores das curvas de calibração estando estes representados a vermelho.

Na Tabela 22 estão representados os valores do coeficiente de correlação e respetivos limites de deteção e quantificação para as diferentes curvas.

Tabela 22 – Valores referentes ao coeficiente de correlação, limite de deteção e de quantificação para as retas de calibração obtidas através da aplicação da técnica HS-SPME ao ar

COMPOSTO	R ²	LD (µg/m ³)	LQ (µg/m ³)
TCM	0,9979	84,1	254,8
BDCM	0,9999	37,8	114,65
CDBM	0,9999	34,65	105,0
TBM	1	15,98	48,4

Como se pode observar, os coeficientes de correlação referentes às diversas curvas de calibração são superiores a 0,99 mas, para alguns compostos, foi necessária a omissão de alguns pontos devido ao estranho comportamento apresentado.

4.3.2 Tubos de adsorção

Antes da realização da calibração, foi realizado um ensaio apenas com o solvente, CS₂, de modo a identificar o tempo de retenção deste composto para não ser confundido com o TCM (Figura 37).

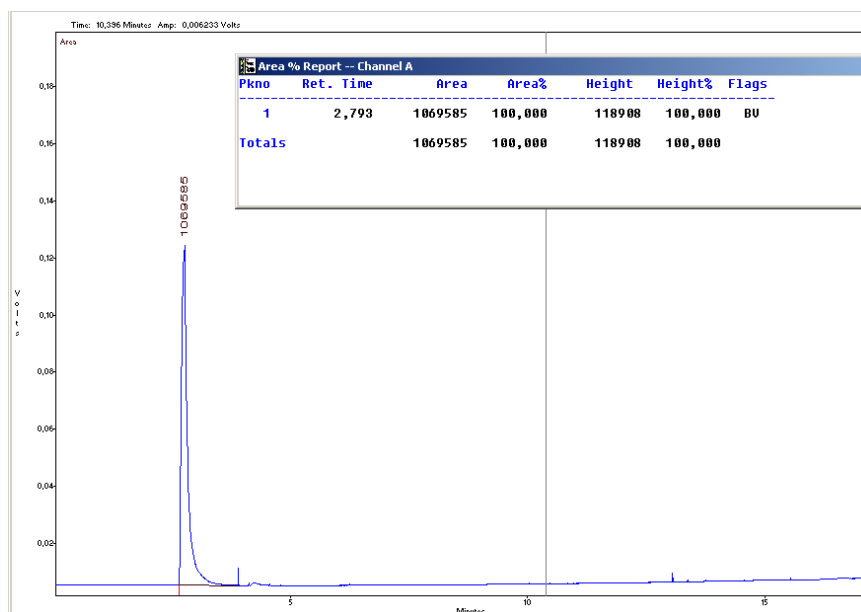


Figura 37 – Cromatograma referente à injeção do solvente CS₂

A análise do cromatograma mostra assim o pico referente ao solvente para um tempo de retenção de 2,793 min.

De acordo com a norma NIOSH 1003, deve-se fazer um branco relativamente aos tubos de adsorção, ou seja, fazer uma análise ao conteúdo dos tubos de adsorção sem eles terem sido utilizados. Deste modo, na Figura 38 e na Figura 39 estão representados respetivamente os cromatogramas referentes à camada de amostragem (A) e à camada de controlo (B) do tubo de adsorção.

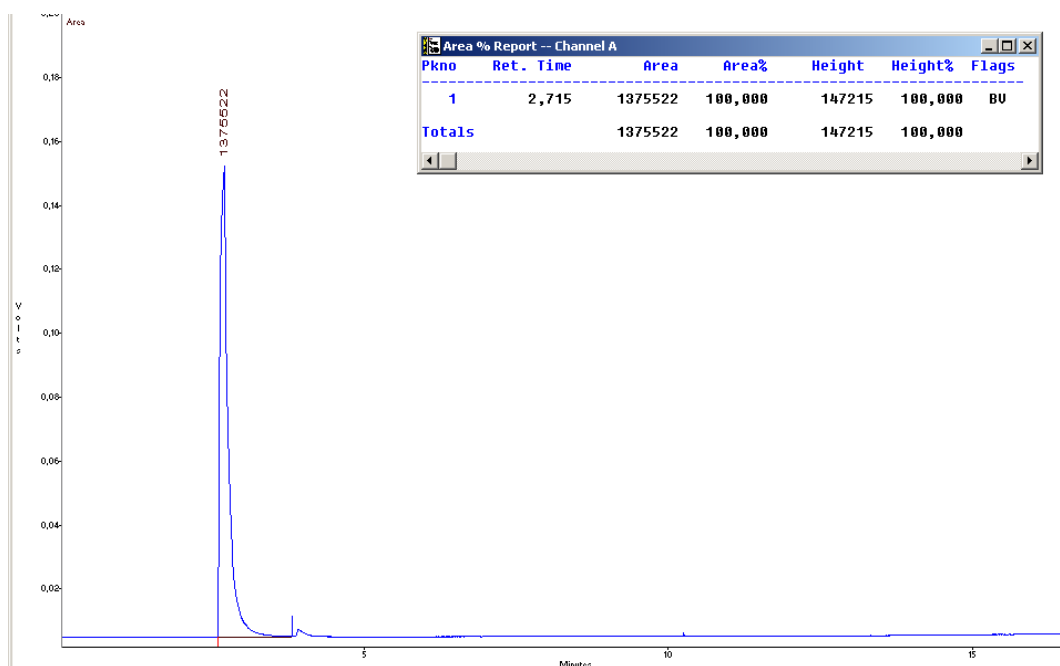


Figura 38 – Cromatograma referente à camada de amostragem (A) do tubo de adsorção na realização de um branco

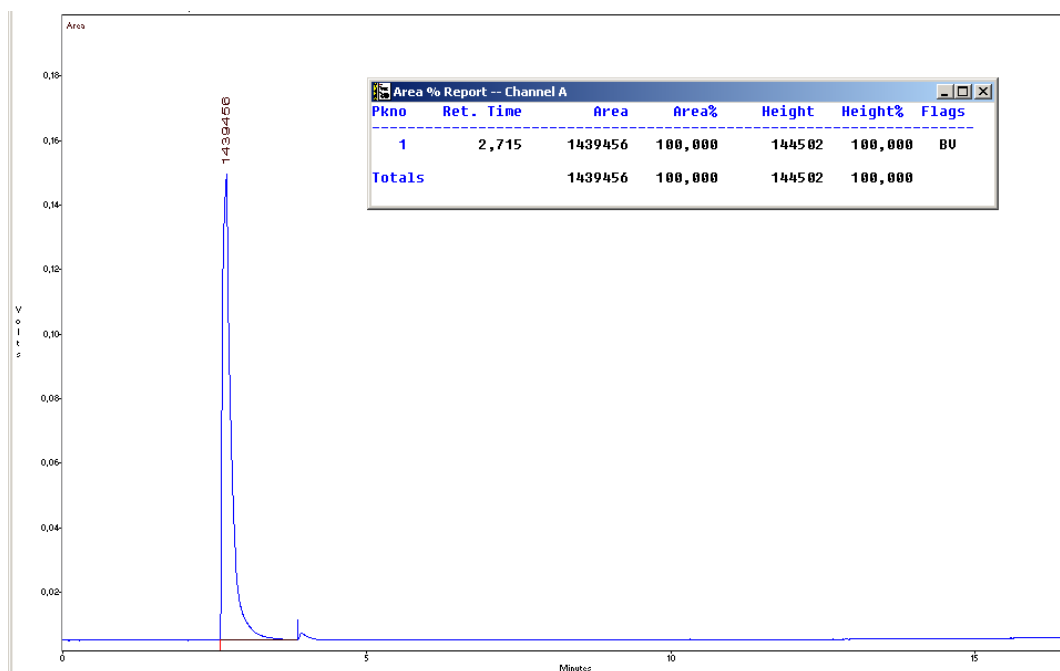


Figura 39 – Cromatograma referente à camada de controlo (B) do tubo de adsorção na realização de um branco

Analisando os cromatogramas, verifica-se que apenas é registado um pico no tempo de retenção igual a 2,715 que corresponde ao solvente.

Por fim procedeu-se à realização de uma curva de calibração para o TCM. Na Figura 40 está representado um exemplo de um cromatograma de uma solução de TCM previamente preparada de 100 ppm.

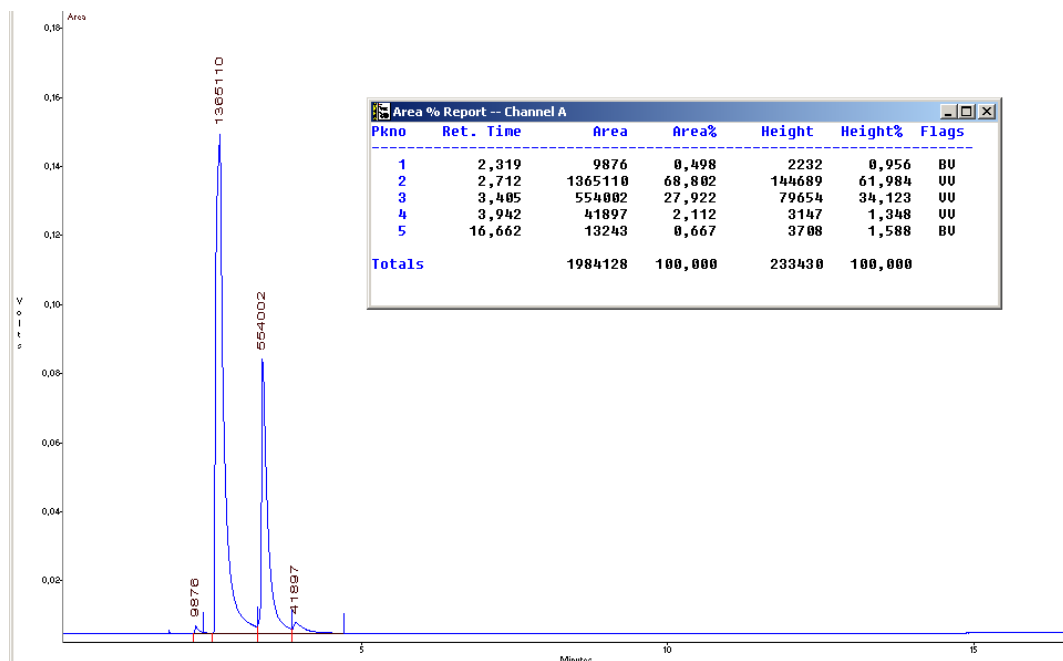


Figura 40 – Cromatograma referente ao padrão de 100 ppm de TCM

Verifica-se, através da análise do cromatograma, que o pico referente ao TCM é possível ser observado para um tempo de retenção de 3,405 min.

Na Figura 41 está representada a curva de calibração referente ao TCM. Os valores referentes à curva de calibração estão apresentados em formato de tabela no Anexo E.

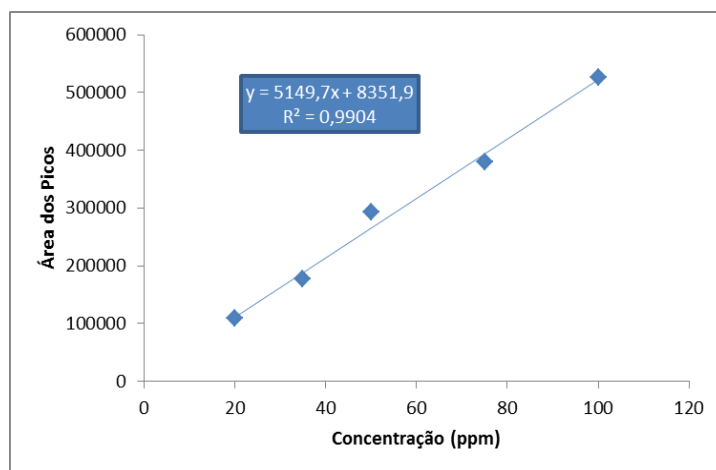


Figura 41 – Curva de calibração referente ao TCM no ar

Não foram realizadas curvas de calibração para os outros compostos em estudo visto que, utilizando a mistura com os 4 compostos a analisar, estes não eram devidamente separados na coluna instalada no GC-FID. Deste modo, como o clorofórmio é o composto mais encontrado nas piscinas, foi realizada a curva de calibração apenas para este composto.

As concentrações utilizadas na calibração são muito superiores às aquelas encontradas nas referências bibliográficas relativas aos THMs no ar de piscinas sendo que o máximo valor encontrado nestas é ainda inferior ao primeiro padrão da curva de calibração. Isto deve-se ao facto do detetor FID não ser muito sensível, só conseguindo quantificar concentrações elevadas.

O coeficiente de correlação obtido é de 0,9904, o limite de deteção é de 12 ppm e o limite de quantificação obtido é de 36,2 ppm.

4.4 Análise de THMs em Amostras de Água e Ar de Piscinas Recolhidas em Simultâneo

Foi realizada uma visita a uma piscina interior de modo a realizar colheitas de ar e água de piscina e, posteriormente, fazer uma quantificação dos THMs nas duas matrizes. Foram também realizadas outras medições nomeadamente da temperatura do ar e água, pH, cloro livre e COT.

4.4.1 Principais características da piscina estudada

Esta piscina possui 17,5 m de comprimento, 6,5 m de largura e a profundidade vai de 1,20 a 1,25 m. A desinfeção da água da piscina é realizada com hipoclorito de sódio.

4.4.2 Análise das amostras de água de piscina recolhidas em 4 pontos de amostragem pelo método de adição de padrão

Como foi decidido anteriormente, as amostras de água de piscina foram analisadas pelo método de adição de padrão. As Figuras 42 a 45 representam as curvas de calibração obtidas por esse método para as diferentes amostras. Como só foi encontrado clorofórmio, apenas estão representadas as curvas para esse composto e os valores estão apresentados em formato de tabela no Anexo B.

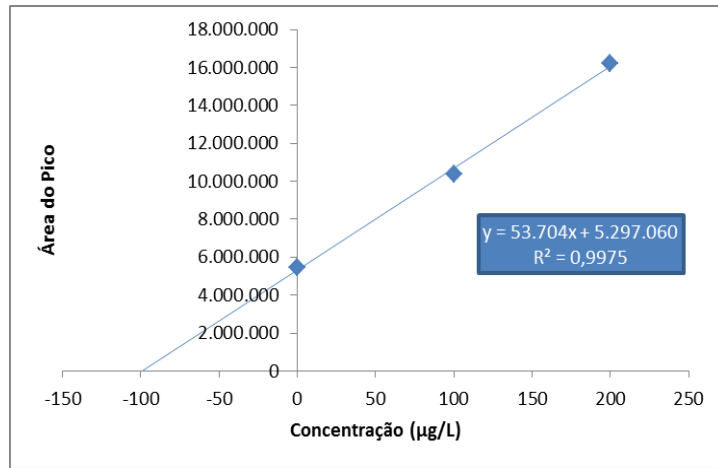


Figura 42 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PA

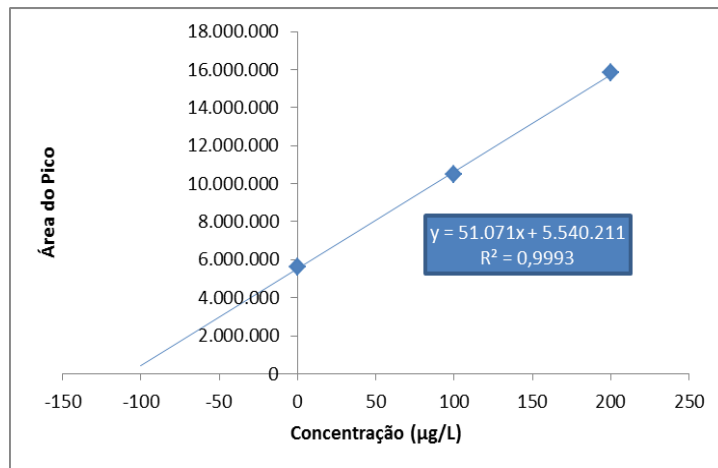


Figura 43 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PB

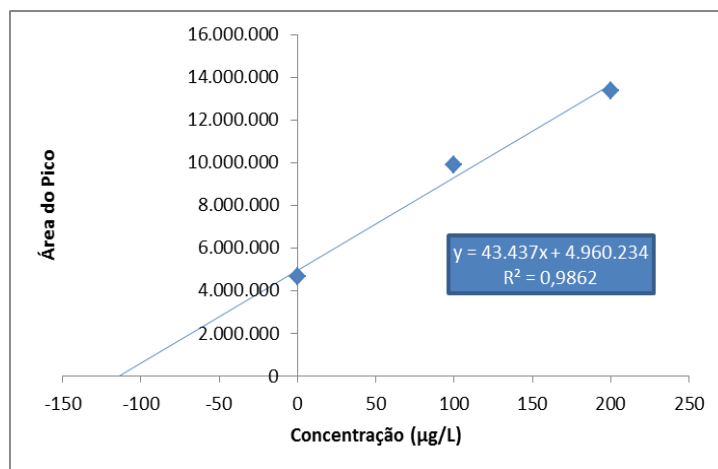


Figura 44 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PC

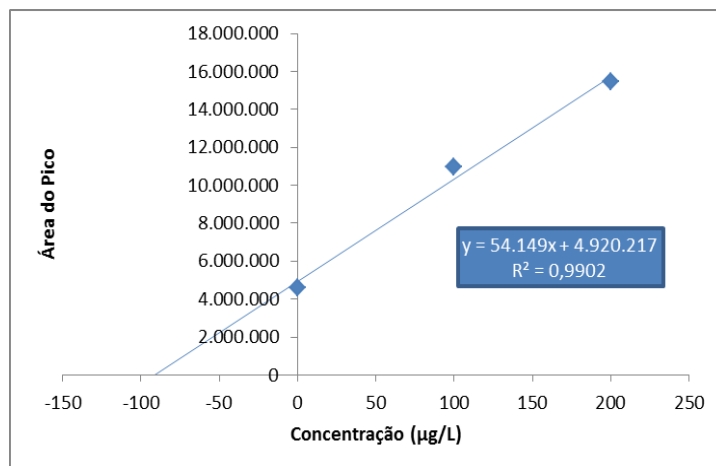


Figura 45 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra PD

Na Tabela 23 estão representados, sob a forma de tabela, os valores obtidos da concentração de TCM nas amostras recolhidas nos diferentes pontos.

Tabela 23 – Concentrações de TCM obtidas pelo método de adição padrão nas amostras recolhidas na piscina

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO TCM (µg/L)
PA	98,6
PB	108,5
PC	114,2
PD	90,9
Média	103,1

A média relativa à concentração de TCM na piscina é de 103,1±10 µg/L.

4.4.3 Caracterização físico-química das amostras

Na Tabela 24 estão representados os resultados referentes à caracterização físico-química da água e ar da piscina. Os valores apresentados são a média aritmética dos valores obtidos nos vários pontos de amostragem.

Tabela 24 – Resumo da caracterização físico-química da água e ar da piscina

PARÂMETRO	UNIDADES	VALOR
Nº banhistas	-	8
Temperatura da água	°C	27,8
pH	Escala Sorënsen	7,4
Cloro livre	mg Cl ₂ /L	0,08
Carbono Total (CT)	mg C/L	14,89
Carbono Inorgânico (CI)	mg C/L	7,71
Carbono Orgânico Total (COT)	mg C/L	7,18
TCM - água	µg/L	103,1
Temperatura do ar	°C	28,0
Humidade	%	68
TCM – ar	µg/m ³	224,0

A Diretiva CNQ 23/93 propõe, para tanques de aprendizagem, uma temperatura da água entre 26 e 28°C. O valor médio medido no momento da amostragem foi de 27,8, encontrando-se assim dentro dos limites.

Relativamente ao valor de pH, o valor médio medido foi de 7,4, respeitando a recomendação da CNQ (entre 6,9 e 8) e os valores limite do Decreto Regulamentar (D.R.) nº5/97 (entre 7 e 8).

O limite do cloro livre depende do valor de pH da água. Deste modo, o D.R. nº5/97 estabelece que para pH compreendido entre 7 e 7,4 o valor do cloro livre deve estar entre 0,5 e 1,2 mg/L enquanto para valores de pH compreendidos entre 7,4 e 8, os limites relativos ao cloro livre estão entre 1 e 2 mg/L. O valor determinado é igual a 0,08 mg/L, sendo inferior aos limites estabelecidos por este decreto.

Em relação ao carbono orgânico total (COT), não há referência deste parâmetro nas diretivas relativas a piscinas. No D.L. nº306/2007 relativo às águas de consumo humano, não se refere nenhum valor paramétrico para o COT mas refere-se que este parâmetro não deve sofrer nenhuma alteração anormal.

Como já foi referido anteriormente, o valor de referência para os THMs é de 100 µg/L. Portanto o valor médio encontrado na piscina analisada está ligeiramente acima desse valor (103,1 ± 10 µg/L).

A temperatura média do ar registada foi de 28°C, ligeiramente superior à da água da piscina. De acordo com a CNQ, o valor mínimo da temperatura é de 24°C. A

humidade relativa média, presente na atmosfera da nave da piscina, foi de 68%. Este valor médio está dentro da gama recomendada pela CNQ (55-75%).

Por fim, foi determinada uma concentração de 224,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de TCM no ar da piscina, valor muito abaixo do limite de 10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ estabelecido pela Diretiva 2000/39/CE no que diz respeito à exposição profissional a agentes químicos.

De acordo com a legislação nacional, todos os parâmetros medidos e determinados, exceto o TCM na água, estão dentro dos valores recomendados e estão entre os valores consultados nas referências bibliográficas.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho apresentado nesta tese visou implementar e validar uma metodologia HS-SPME/GC-ECD para a análise e quantificação de THMs em amostras de água e ar de piscinas.

Foi realizada uma otimização das condições de extração para águas de piscina através da realização de 2 planeamentos experimentais. Deste modo, foram encontradas as condições ótimas para uma temperatura de extração de 45°C, um tempo de extração de 25 min e um tempo de dessorção de 5 min.

O modo como se manuseiam as amostras e os padrões influencia os resultados obtidos pois os compostos em causa são bastante voláteis. Desta maneira, a preparação e análise tem de ser realizada num curto intervalo de tempo de modo a evitar a perda dos analitos.

De um modo geral, da observação dos resultados apresentados, sobressai a boa linearidade que é atingida, assim como valores aceitáveis no que diz respeito à precisão e repetibilidade (de modo geral coeficientes de variação abaixo dos 10%), apesar dos limites de deteção e quantificação serem relativamente elevados.

Relativamente às concentrações de TCM obtidas para as amostras cedidas pelo Centro de Estudos de Águas, foi possível constatar que os resultados internos, apesar de não possuírem uma tendência, acompanham de um modo geral a concentração obtida pelo laboratório externo. Os valores obtidos pelo laboratório externo são, na maior parte das vezes, superiores aos determinados internamente. A concentração de TCM obtida nas piscinas varia entre os 4,5 e os 406,5 µg/L sendo que apenas 4 das 27 amostras analisadas ultrapassam o valor limite imposto pelo Decreto-Lei nº306/2007 (100 µg/L) no que diz respeito a águas de consumo humano.

Relativamente à concentração de THMs no ar, o valor médio obtido para o TCM nas amostras recolhidas numa única piscina interior foi de 224 µg/m³. Este valor está bastante abaixo do limite imposto pela Diretiva 2000/39/CE de 10000 µg/m³ mas está entre os valores encontrados nas referências bibliográficas no que diz respeito ao ar de piscinas.

Vários estudos têm vindo a ser realizados ao longo do tempo de modo a quantificar os THMs e relacioná-los com os fatores que influenciam a sua formação e com problemas de saúde. Espera-se assim que, no futuro, esses estudos continuem a

ser desenvolvidos de modo a determinar as consequências da exposição aos trihalometanos e haja a criação de legislação específica e obrigatória para piscinas, de modo a satisfazer todos os critérios de qualidade nomeadamente no que diz respeito à qualidade da água e do ar.

De modo a que se possa dar continuidade a este estudo propõem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Otimizar outros fatores relativos à técnica SPME como a adição de sal, o tipo de fibra, a temperatura de dessorção, etc;
- Realizar uma otimização para a aplicação da técnica HS-SPME a amostras de ar;
- O uso dos tubos de adsorção na recolha de ar de modo a comparar os resultados com outras técnicas;
- Realizar análises de amostras de mais piscinas de modo a poder avaliar a relação entre os diferentes fatores que influenciam a formação de THMs;
- Realizar a amostragem do ar em diferentes locais e alturas na piscina.

Referências

- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E. e Predieri, G., 1995. *Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools*. Journal of Chromatography, A 710, 181–190
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E. e Predieri, G., 1998. *Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools*. Science of the Total Environment 217, 155–163
- Antoniou, C., Koukouraki, E. e Diamadipoulos, E., 2005. *Analysis of chlorinated volatile organic compounds in water and wastewater by means of headspace-SPME-GC*. Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, 1-3 September 2005, Rhodes Island, Greece, 107-111
- APP, 2009. *Boletim Informativo da Associação Portuguesa de Profissionais de Piscinas*, Instalações Desportivas e Lazer, abril, maio e junho de 2009
- APP, 2010. *Boletim Informativo da Associação Portuguesa de Profissionais de Piscinas*, Instalações Desportivas e Lazer, janeiro, fevereiro e março de 2010
- Aprea, M., Banchi, B., Lunghini, L., Pagliantini, M., Peruzzi, A. e Sciarra, G., 2010. *Disinfection of swimming pools with chlorine and derivatives: formation of organochlorinated and organobrominated compounds and exposure of pool personnel and swimmers*. Natural Science Vol. 2, 68–78
- Beleza, J., 2005. *Simulação das concentrações de cloro residual e trihalometanos em redes de distribuição de água para consumo humano*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)
- Beleza, V., Santos, R. e Pinto, M., 2007. *Piscinas - Tratamento de águas e utilização de energia*, Edições Politeama – Fundação Instituto Politécnico do Porto
- Bessonneau, V., Derbez, M., Clément, M. e Thomas, O., 2011. *Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 1-10
- Blatchley, E., Margetas, D. e Duggirala, R., 2003. *Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination*, Water Research. 37, 4385–4394

- Caro, J., Gallego, M., 2007. *Assessment of exposure of workers and swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool*. Environmental Science Technology 41, 4793–4798
- Caro, J., Gallego, M., 2008. *Alveolar air and urine analyses as biomarkers of exposure to trihalomethanes in an indoor swimming pool*. Environmental Science Technology 42, 5002–5007
- Cho, D. e Kong, S., 2003. *Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography*. Water Research, 37, 402-408
- Chu H. e Nieuwenhuijsen, M., 2002. *Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools*. Occupational and Environmental Medicine 59, 243-247
- CNQ, 1993. Diretiva CNQ 23/93, Conselho Nacional da Qualidade, Lisboa
- CRSP e INSA, 2006. *Avaliação da qualidade do ar interior em piscinas cobertas*. Centro Regional de Saúde Pública e Centro de Saúde Ambiental e Ocupacional do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge
- Decreto-lei nº305/2007 de 24 de agosto, Diário da República, I Série,163, 5728-5731
- Decreto-lei nº306/2007 de 27 de agosto, Diário da República, I Série,164, 5747-5765
- Decreto-lei nº65/97 de 31 de março, Diário da República, I Série, A, 1386-1390
- Decreto-lei nº79/2006 de 4 de abril, Diário da República, I Série, A, 67, 2416-2468
- DGS, 2006. *Perigos decorrentes da Utilização de Piscinas / Uniformização das Ações de Vigilância Sanitária a Piscinas*. Direção Geral de Saúde
- Diretiva 98/83/CE de 3 de novembro de 1998, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 330, 32-54
- Dufour, A., Evans, O., Behymer, T. e Cantu, R., 2006. *Water ingestion during swimming activities in a pool: a pilot study*. Journal of Water and Health 4, 425–430
- Dyck, R., Sadiq, R., Rodriguez, M, Simard, S. e Tardif, R., 2011. *Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model*. Water Research 45, 5084-5098

- El-Dib, M. e Ali, R., 1995. *THMs formation during chlorination of raw Nile river water*. *Water Research* 29, 375–378
- Erdinger, L., Kühn, K. e Gabrio, T., 2004. *Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207, 571–575
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F. e Aggazzotti, G., 2001. *Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools*. *Science of the Total Environment* 264, 257–265
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Giacobazzi, P., Mastroianni, K. e Aggazzotti, G., 2010. *Prevalence of ocular, respiratory and cutaneous symptoms in indoor swimming pool workers and exposure to disinfection by-products (DBPs)*. *International Journal of Environment Research Public Health* 7, 1379–1391
- Font-Ribera, L., Kogevinas, M., Zock, J., Gómez, F., Barreiro, E., Nieuwenhuijsen, M., Fernandez, P. e Lourencetti, C., 2010. *Short-term changes in respiratory biomarkers after swimming in a chlorinated pool*. *Environmental Health Perspectives* 118, 1538–1544
- Gallardo, E., Costa, S. e Barroso, M., 2009. *A microextração em fase sólida como técnica de preparação de amostras em química analítica e toxicologia: teoria e aplicações*. *Revista Lusófona de Ciências e Tecnologias da Saúde, América do Norte* 6, 105-124
- González, M., Ocampo, G., Lubert, C., Nerin, C. e Moreano, M., 2011. *Optimization of the HS-SPME technique by using response surface methodology for evaluating chlorine disinfection by-products by GC in drinking water*. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 0, 1-7
- Hinckley, A., Bachand, A., Reif, J., 2005. *Late pregnancy exposures to disinfection by-products and growth-related birth outcomes*. *Environmental Health Perspectives* 113, 1808–1813
- Hu, J., Song, H. e Karanfil, T., 2010. *Comparative analysis of halonitromethane and trihalomethane formation and speciation in drinking water: The effects of disinfectants, pH, bromide and nitrite*. *Environmental Science and Technology* 44, 794-799

- IARC, 1999a. *Volume 73 - Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in Rodents and some other substances*. International Agency for Research on Cancer
- IARC, 1999b. *Volume 71 - Reevaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide*. International Agency for Research on Cancer
- INRS, 2009. *Fiche 029 - Dérivés Halogénés des Hydrocarbures Aliphatiques*. Institut National de Recherche et de Sécurité, Metropol
- Judd, S. e Jeffrey, J., 1994. *Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids*. *Water Research* 29, 1203-1206
- Keating, G., McKone, T. e Gillet, J., 1997. *Measured and estimated air concentrations of chloroform in showers: effects of water temperature and aerosols*. *Atmospheric Environment* 31, 123-130
- King, W, Marrett, L. e Woolcott C., 2000. *Case-control study of colon and rectal cancers and chlorination by-products in treated water*. *Cancer Epidemiol Biomarkers* 9, 813-818
- Kogevinas, M., Villanueva, C., Font-Ribera, L., Liviak, D., Bustamante, M., Espinoza, F., Fernandez, P., 2010. *Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools*. *Environmental Health Perspectives*, 1-36
- Kuivinen, J. e Johnsson, H., 1999. *Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography*. *Elsevier Science* 33, 1201-1208
- Latif, N., 1991. *Trihalomethane compounds in the drinking water of Kuwait: a survey from source to consumer*. A Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Brunel University
- Lee, J., Ha, K. e Zoh, K., 2010. *Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods*. *Science of the Total Environment* 407, 1990-1997
- Lima, M., 2006. *Gestão de Piscinas – Contextos e diferenças entre a gestão de piscinas públicas e privadas*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Ciências do Desporto, área de Especialização de Gestão Desportiva,

Faculdade de Ciências do Desporto e de Educação Física da Universidade do Porto

- Morris, R., Audex, A., Angelillo, I., Chagners, T. e Mosteller, F., 1992. *Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis*. American Journal of Public Health 82, 955–963
- Nieuwenhuijsen, M., Toledano, M. e Elliott, P., 2000. *Uptake of chlorination disinfection by-products, a review and a discussion of its implications for exposure assessment in epidemiological studies*. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 10, 586–599
- Nikolaou, A., Golfopoulos, S., Lekkas, T. e Arhonditsis, G., 2004. *Factors affecting the formation of organic by-products during water chlorination: A bench-scale study*. Water, Air and Soil Pollution 159, 357-37
- NIOSH, 2003. *1003 - Halogenated Hydrocarbons*. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4ª edição
- NP 1796/2007. Norma Portuguesa, Segurança e Saúde do Trabalho - Valores limite de exposição profissional a agentes químicos
- Panyakapo, M., Soontornchai, S. e Paopuree P., 2008. *Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water*. Journal of Environmental Science (China) 20, 372-378
- Pastorello, N., 2008. *Avaliação dos riscos ocupacionais a compostos orgânicos voláteis em ambientes aeroportuários: implementação de metodologia*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade de São Paulo
- Pavón, J., Martín, S., Pinto, C. e Cordero, B., 2008. *Determination of trihalomethanes in water samples: A review*. Analytica Chimica Acta 629, 6-23
- Pawliszyn, J., 1997. *Solid Phase Microextraction : Theory and Practice*. Wiley-VCH New York
- Pedroso, M., 2009. *Exposição ocupacional em piscinas cobertas do tipo I e II*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Saúde Pública, Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar da Universidade do Porto
- Pereira, D., 2007. *Deteção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

- Sá, C., 2005. *Qualidade do ar e da água em piscinas cobertas e sua relação com o processo de desinfecção*. Dissertação para obtenção de título de Doutor em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Sá, C., Boaventura, R. e Pereira, I., 2011. *Analysis of trihalomethanes in water and air from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD*. Journal of Environmental Science and Health, Part A 46, 355-363
- Saesim, N. e Kanchanamayoon, W., 2009. *Evaluation of headspace solid-phase microextraction and direct solid-phase microextraction for analysis of trihalomethanes in water samples*. Research Journal of Applied Sciences, 4, 80-84
- Shepherd, J., Corsi, R. e Kemp, J., 1996. *Chloroform in indoor air and wastewater: the role of residential washing machines*. Journal of the Air & Waste Management Association, 46, 631–642
- Silva, Z., Rebelo, H., Silva, M., Alves, A., Cabral, C., Almeida, A., Aguiar, F., Oliveira, A., Nogueira, A., Pinhal, H., Matos, A., Ramos, C., Pacheco, P., Aguiar, P. e Cardoso, S., 2011. *Trihalomethanes in lisbon indoor swimming pools - occurrence and determining factors*. Journal of Toxicology and Environmental Health 2012, 75 (13-15), 878-92
- Supelco, 1997. *Monitoring airborne contaminants in workplace atmospheres using sampling devices and GC or HPLC*. Bulletin 769G
- U.S. HHS, 1987. *Toxicology and carcinogenesis studies of bromodichloromethane*. National Toxicology Program, United States Department of Health and Human Services
- U.S. HHS, 1997. *Toxicological profile for chloroform*. United States Department of Health and Human Services
- U.S. HHS, 2005. *Toxicological profile for bromoform and dibromochloromethane*. United States Department of Health and Human Services
- Villanueva, C., Canor, K., Grimalt, J., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Closas, R., Carrato, A. e Castan, G., 2007. *Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering and swimming in pools*. American Journal of Epidemiology 165, 148–56
- WHO, 2006. *Guidelines for safe recreational water environments, Volume 2 – swimming pools and similar environments*. World Health Organization, Geneva

ANEXO A – Valores relativos às curvas de calibração

Os valores das respostas obtidas para as soluções padrão usadas no traçado das curvas de calibração, para as diferentes colunas, são mostradas nas Tabelas A.1 a A.5.

Coluna TG-5MS, 30m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura

Tabela A.1 - Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 23.05.2012 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
5 µg/L	345.943	2.048.935	2.415.315	1.519.365	6.329.558
	370.146	1.901.147	2.103.609	1.316.700	5.691.602
Média	358.044	1.975.041	2.259.462	1.418.033	6.010.580
Desvio Padrão	17.114	104.502	220.409	143.306	451.103
CV (%)	4,8	5,3	9,8	10,1	7,5
25 µg/L	1.044.968	8.473.354	10.119.244	6.183.510	25.821.075
	1.166.334	10.383.578	11.958.679	7.078.676	30.587.266
Média	1.105.651	9.428.466	11.038.961	6.631.093	28.204.171
Desvio Padrão	85.819	1.350.732	1.300.677	632.978	3.370.206
CV (%)	7,8	14,3	11,8	9,5	11,9
50 µg/L	1.702.250	14.375.519	16.952.843	9.954.576	42.985.188
	1.968.710	16.666.422	19.674.124	11.620.164	49.929.420
Média	1.835.480	15.520.970	18.313.484	10.787.370	46.457.304
Desvio Padrão	188.415	1.619.914	1.924.236	1.177.749	4.910.314
CV (%)	10,3	10,4	10,5	10,9	10,6
100 µg/L	4.356.865	31.480.886	33.486.650	18.189.914	87.514.315
	3.732.523	26.970.412	28.638.609	15.671.353	75.012.897
Média	4.044.694	29.225.649	31.062.630	16.930.633	81.263.606
Desvio Padrão	441.477	3.189.387	3.428.083	1.780.891	8.839.837
CV (%)	10,9	10,9	11,0	10,5	10,9
150 µg/L	5.790.057	50.679.550	58.009.739	30.264.525	142.161.757
	5.489.633	41.562.358	46.256.985	25.365.895	121.256.985
Média	5.639.845	46.120.954	52.133.362	27.815.210	131.709.371
Desvio Padrão	212.432	6.446.828	8.310.452	3.463.854	14.781.906
CV (%)	3,8	14,0	15,9	12,5	11,2

Tabela A.2 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 30.05.2012 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
5 µg/L	216.250	1.588.978	2.271.438	1.319.386	5.396.052
	234.846	1.438.045	1.941.328	1.229.800	4.844.019
Média	225.548	1.513.512	2.106.383	1.274.593	5.120.036
Desvio Padrão	13.149	106.725	233.423	63.347	390.346
CV (%)	5,8	7,1	11,1	5,0	7,6
25 µg/L	828.078	6.702.449	8.884.314	5.608.643	22.023.483
	814.161	6.659.171	8.808.663	5.435.710	21.717.705
Média	821.120	6.680.810	8.846.488	5.522.176	21.870.594
Desvio Padrão	9.841	30.603	53.493	122.282	216.218
CV (%)	1,2	0,5	0,6	2,2	1,0
50 µg/L	2.769.314	19.871.988	21.942.098	11.796.161	56.379.560
	2.362.060	16.746.400	20.066.381	11.051.228	50.226.069
Média	2.565.687	18.309.194	21.004.240	11.423.694	53.302.814
Desvio Padrão	287.972	2.210.124	1.326.332	526.747	4.351.175
CV (%)	11,2	12,1	6,3	4,6	8,2
100 µg/L	4.245.244	30.164.841	31.846.309	17.436.007	83.692.401
	4.143.911	27.228.121	28.918.831	15.465.201	75.756.064
Média	4.194.578	28.696.481	30.382.570	16.450.604	79.724.233
Desvio Padrão	71.653	2.076.575	2.070.039	1.393.571	5.611.838
CV (%)	1,7	7,2	6,8	8,5	7,0
150 µg/L	6.871.197	51.568.140	55.142.827	28.467.558	142.049.723
	6.153.231	46.036.292	51.452.351	27.452.025	131.093.899
Média	6.512.214	48.802.216	53.297.589	27.959.792	136.571.811
Desvio Padrão	507.679	3.911.607	2.609.561	718.090	7.746.937
CV (%)	7,8	8,0	4,9	2,6	5,7

Coluna ZB-XLB, 30m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura

Tabela A.3 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 11.06.2012 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
5 µg/L	102.912	1.159.511	1.690.413	1.173.807	4.126.644
	116.222	1.241.304	1.840.423	1.239.204	4.437.153
Média	109.567	1.200.408	1.765.418	1.206.505	4.281.898
Desvio Padrão	9.412	57.837	106.073	46.242	219.563
CV (%)	8,6	4,8	6,0	3,8	5,1
25 µg/L	1.388.113	10.357.467	11.777.961	6.177.046	29.700.587
	1.467.746	10.797.071	12.242.541	6.246.484	30.753.843
Média	1.427.930	10.577.269	12.010.251	6.211.765	30.227.215
Desvio Padrão	56.309	310.847	328.507	49.101	744.764
CV (%)	3,9	2,9	2,7	0,8	2,5
50 µg/L	2.781.381	18.768.396	22.621.216	11.570.782	55.741.775
	2.910.214	23.752.565	26.665.025	13.321.035	66.648.839
Média	2.845.797	21.260.481	24.643.120	12.445.908	61.195.307
Desvio Padrão	91.099	3.524.340	2.859.405	1.237.615	7.712.459
CV (%)	3,2	16,6	11,6	9,9	12,6
100 µg/L	5.052.383	33.577.484	38.857.674	19.415.860	96.903.401
	4.536.459	30.482.961	33.745.134	16.578.241	85.342.795
Média	4.794.421	32.030.222	36.301.404	17.997.051	91.123.098
Desvio Padrão	364.813	2.188.159	3.615.112	2.006.499	8.174.583
CV (%)	7,6	6,8	10,0	11,1	9,0
150 µg/L	6.200.022	57.654.782	63.813.114	31.600.995	159.268.913
	7.007.160	57.478.118	62.030.306	28.711.908	155.227.492
Média	6.603.591	57.566.450	62.921.710	30.156.451	157.248.203
Desvio Padrão	570.733	124.921	1.260.636	2.042.893	2.857.716
CV (%)	8,6	0,2	2,0	6,8	1,8

Tabela A.4 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 13.06.2012 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
5 µg/L	497.788	1.969.218	2.972.011	1.654.222	7.093.239
	491.540	1.890.281	2.310.337	1.419.297	6.111.455
Média	494.664	1.929.750	2.641.174	1.536.759	6.602.347
Desvio Padrão	4.418	55.817	467.875	166.117	694.226
CV (%)	0,9	2,9	17,7	10,8	10,5
25 µg/L	1.201.934	9.798.045	11.331.992	5.837.547	28.169.518
	1.286.766	7.815.411	8.837.791	4.799.929	22.739.896
	1.197.493	7.860.559	9.165.563	4.864.934	23.088.549
Média	1.228.731	8.491.338	9.778.449	5.167.470	25.454.707
Desvio Padrão	50.309	1.131.867	1.355.352	581.214	3.839.322
CV (%)	4,1	13,3	13,9	11,2	15,1
50 µg/L	2.978.169	17.150.522	17.463.651	8.743.632	46.335.975
	2.330.155	14.560.892	15.336.316	7.846.428	40.073.791
Média	2.654.162	15.855.707	16.399.983	8.295.030	43.204.883
Desvio Padrão	458.215	1.831.145	1.504.253	634.420	4.428.033
CV (%)	17,3	11,5	9,2	7,6	10,2
100 µg/L	5.823.486	38.862.251	41.374.327	19.650.387	105.710.451
	6.540.418	46.970.050	51.420.987	24.519.543	129.450.997
Média	6.181.952	42.916.150	46.397.657	22.084.965	117.580.724
Desvio Padrão	506.947	5.733.080	7.104.061	3.443.013	16.787.101
CV (%)	8,2	13,4	15,3	15,6	14,3
150 µg/L	7.155.921	68.853.968	73.608.262	35.834.693	185.452.843
	6.746.961	57.565.672	60.410.727	29.965.734	154.689.093
Média	6.951.441	63.209.820	67.009.494	32.900.214	170.070.968
Desvio Padrão	289.178	7.982.030	9.332.066	4.149.981	21.753.256
CV (%)	4,2	12,6	13,9	12,6	12,8

Tabela A.5 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no dia 25.06.2012 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
5 µg/L	355.993	2.234.234	2.104.314	1.116.008	5.810.548
	386.388	1.828.298	1.793.255	1.043.960	5.051.900
Média	371.190	2.031.266	1.948.784	1.079.984	5.431.224
Desvio Padrão	21.492	287.040	219.952	50.946	536.446
CV (%)	5,8	14,1	11,3	4,7	9,9
25 µg/L	1.070.587	6.956.870	6.750.302	3.600.267	18.378.026
	996.651	8.596.831	8.875.163	4.589.082	23.057.727
Média	1.033.619	7.776.851	7.812.732	4.094.675	20.717.876
Desvio Padrão	52.281	1.159.627	1.502.503	699.198	3.309.048
CV (%)	5,1	14,9	19,2	17,1	16,0
50 µg/L	2.293.398	16.245.918	15.865.896	7.927.031	42.332.243
	2.173.319	16.581.509	16.866.800	8.593.513	44.215.141
Média	2.233.358	16.413.713	16.366.348	8.260.272	43.273.692
Desvio Padrão	84.908	237.299	707.745	471.274	1.331.410
CV (%)	3,8	1,4	4,3	5,7	3,1
100 µg/L	6.104.214	35.040.790	36.146.189	17.680.160	94.971.353
	5.092.515	36.359.593	36.462.842	17.903.252	95.818.202
Média	5.598.365	35.700.192	36.304.516	17.791.706	95.394.778
Desvio Padrão	715.379	932.535	223.907	157.749	598.812
CV (%)	12,8	2,6	0,6	0,9	0,6
150 µg/L	8.971.069	64.076.929	60.780.907	28.045.747	161.874.652
	7.409.215	54.864.109	51.631.702	24.781.438	138.686.464
Média	8.190.142	59.470.519	56.206.305	26.413.592	150.280.558
Desvio Padrão	1.104.398	6.514.447	6.469.465	2.308.215	16.396.525
CV (%)	13,5	11,0	11,5	8,7	10,9

ANEXO B – Variação da resposta de um padrão para cada coluna em vários dias diferentes

As Tabelas B.1 e B.2 representam os valores relativos às respostas obtidas pela utilização da técnica HS-SPME em padrões de 250 e 50 µg/L para a coluna TG-5MS e a ZB-XLB respectivamente em diferentes dias.

Tabela B.1 – Variação da resposta de um padrão de 250 µg/L na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,297	4,133	5,669	7,387	
16.05.2012	21.342.793	177.958.189	196.457.003	102.176.155	497.934.140
	19.309.136	180.572.029	189.997.524	99.088.059	488.966.748
Média	20.325.965	179.265.109	193.227.263	100.632.107	493.450.444
Desvio Padrão	1.438.013	1.848.264	4.567.541	2.183.613	6.340.903
CV (%)	7,1	1,0	2,4	2,2	1,3
17.05.2012	15.868.627	131.109.155	140.213.913	70.233.154	357.424.848
	17.142.842	159.600.662	173.643.502	91.605.534	441.992.541
Média	16.505.735	145.354.909	156.928.707	80.919.344	399.708.695
Desvio Padrão	901.006	20.146.538	23.638.290	15.112.555	59.798.389
CV (%)	5,5	13,9	15,1	18,7	15,0
21.05.2012	18.356.996	157.901.767	180.390.101	90.382.828	447.031.692
	15.458.306	130.781.881	148.666.720	73.728.819	368.635.726
Média	16.907.651	144.341.824	164.528.411	82.055.824	407.833.709
Desvio Padrão	2.049.683	19.176.655	22.431.818	11.776.163	55.434.319
CV (%)	12,1	13,3	13,6	14,4	13,6
24.05.2012	8.762.804	74.221.364	88.816.314	45.966.563	217.767.044
28.05.2012	8.485.808	70.763.536	81.032.304	45.769.833	206.051.481
	9.813.450	81.774.338	88.801.409	46.010.102	226.399.300
Média	9.149.629	76.268.937	84.916.856	45.889.968	216.225.390
Desvio Padrão	938.785	7.785.813	5.493.587	169.896	14.388.081
CV (%)	10,3	10,2	6,5	0,4	6,7
30.05.2012	11.364.246	91.750.717	102.481.905	52.357.517	257.954.385
	12.125.236	99.230.053	107.968.197	53.826.796	273.150.282
Média	11.744.741	95.490.385	105.225.051	53.092.157	265.552.333
Desvio Padrão	538.102	5.288.690	3.879.394	1.038.937	10.745.122
CV (%)	4,6	5,5	3,7	2,0	4,0

Tabela B.2 – Variação da resposta de um padrão de 50 µg/L na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
11.06.2012	2.781.381	18.768.396	22.621.216	11.570.782	55.741.775
	2.910.214	23.752.565	26.665.025	13.321.035	66.648.839
Média	2.845.797	21.260.481	24.643.120	12.445.908	61.195.307
Desvio Padrão	91.099	3.524.340	2.859.405	1.237.615	7.712.459
CV (%)	3,2	16,6	11,6	9,9	12,6
13.06.2012	2.978.169	17.150.522	17.463.651	8.743.632	46.335.975
	2.330.155	14.560.892	15.336.316	7.846.428	40.073.791
Média	2.654.162	15.855.707	16.399.983	8.295.030	43.204.883
Desvio Padrão	458.215	1.831.145	1.504.253	634.420	4.428.033
CV (%)	17,3	11,5	9,2	7,6	10,2
25.06.2012	2.293.398	16.245.918	15.865.896	7.927.031	42.332.243
	2.173.319	16.581.509	16.866.800	8.593.513	44.215.141
Média	2.233.358	16.413.713	16.366.348	8.260.272	43.273.692
Desvio Padrão	84.908	237.299	707.745	471.274	1.331.410
CV (%)	3,8	1,4	4,3	5,7	3,1
27.06.2012	2.306.771	16.499.864	15.273.097	7.604.541	41.684.273
	2.413.643	17.868.964	17.405.878	8.466.412	46.154.897
Média	2.360.207	17.184.414	16.339.488	8.035.477	43.919.585
Desvio Padrão	75.570	968.100	1.508.104	609.435	3.161.209
CV (%)	3,2	5,6	9,2	7,6	7,2
28.06.2012	2.954.496	23.312.238	18.752.345	8.357.554	53.376.633
	2.638.574	20.097.949	15.543.756	6.968.994	45.249.273
Média	2.796.535	21.705.093	17.148.051	7.663.274	49.312.953
Desvio Padrão	223.391	2.272.846	2.268.815	981.860	5.746.911
CV (%)	8,0	10,5	13,2	12,8	11,7
02.07.2012	2.721.353	20.098.205	18.355.755	8.673.268	49.848.580
03.07.2012	2.731.424	20.243.388	17.714.947	8.321.658	49.011.418
04.07.2012	2.766.055	19.300.285	15.919.739	7.509.233	45.495.312
06.07.2012	2.190.611	18.856.445	17.928.764	8.909.704	47.885.525
09.07.2012	2.442.720	19.432.990	17.913.162	8.657.702	48.446.575
10.07.2012	2.164.919	15.131.753	13.658.836	6.916.672	37.872.180
17.07.2012	1.421.060	12.827.704	13.018.377	6.552.314	33.819.456
	1.601.616	14.426.453	16.789.689	8.043.671	40.861.430
Média	1.511.338	13.627.079	14.904.033	7.297.993	37.340.443
Desvio Padrão	127.672	1.130.486	2.666.720	1.054.549	4.979.427
CV (%)	8,4	8,3	17,9	14,4	13,3

18.07.2012	1.662.841	12.083.396	12.017.912	6.109.252	31.873.401
	1.923.977	11.259.250	10.920.635	5.228.656	29.332.519
Média	1.793.409	11.671.323	11.469.274	5.668.954	30.602.960
Desvio Padrão	184.651	582.759	775.892	622.675	1.796.675
CV (%)	10,3	5,0	6,8	11,0	5,9
20.07.2012	2.151.936	17.487.383	17.343.641	8.301.522	45.284.482
	2.049.875	15.315.689	14.048.857	6.676.371	38.090.792
Média	2.100.905	16.401.536	15.696.249	7.488.947	41.687.637
Desvio Padrão	72.168	1.535.619	2.329.765	1.149.156	5.086.707
CV (%)	3,4	9,4	14,8	15,3	12,2

ANEXO C – Valores obtidos por adição de padrão

Nas Tabelas C.1 a C.25 e nas Figuras C.1 a C.21 estão representados os valores das respostas obtidas pelo método de adição de padrão para as várias amostras e colunas.

Coluna TG-5MS, 30m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura

Tabela C.1 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 1 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 1	14.467.218				
	15.790.211				
Média	15.128.714				
Desvio Padrão	935.498				
CV (%)	6,2				
155 µg/L	22.305.153	113.201.231	118.966.048	58.529.008	313.001.440
	25.515.223	135.336.915	149.878.240	69.604.693	380.335.070
Média	23.910.188	124.269.073	134.422.144	64.066.851	346.668.255
Desvio Padrão	2.269.862	15.652.293	21.858.220	7.831.692	47.612.066
CV (%)	9,5	12,6	16,3	12,2	13,7
307,7 µg/L	35.857.561	213.995.368	201.879.481	100.326.080	552.058.490
	30.452.648	176.388.345	186.323.965	95.693.710	488.858.668
Média	33.155.104	195.191.857	194.101.723	98.009.895	520.458.579
Desvio Padrão	3.821.851	26.592.181	10.999.411	3.275.580	44.689.023
CV (%)	11,5	13,6	5,7	3,3	8,6

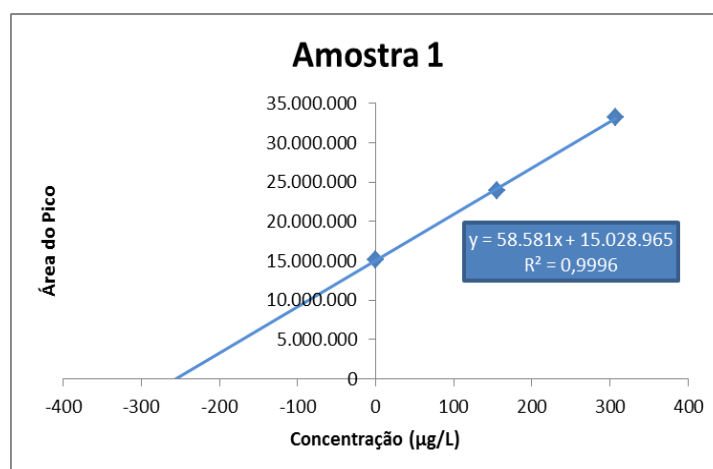


Figura C.1 – Reta de Calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 1

Tabela C.2 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 3 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 3	2.382.886				
	2.097.143				
Média	2.240.015				
Desvio Padrão	202.051				
CV (%)	9,0				
25 µg/L	3.988.980	19.002.353	20.227.983	10.897.340	54.116.656
	3.528.603	16.829.808	18.256.358	9.849.770	48.464.539
Média	3.758.791	17.916.081	19.242.171	10.373.555	51.290.598
Desvio Padrão	325.535	1.536.222	1.394.149	740.744	3.996.650
CV (%)	8,7	8,6	7,2	7,1	7,8
50 µg/L	5.698.560	32.725.824	36.516.682	19.328.207	94.269.272
	4.761.693	27.242.083	29.865.554	16.746.147	78.615.477
Média	5.230.126	29.983.953	33.191.118	18.037.177	86.442.374
Desvio Padrão	662.464	3.877.590	4.703.057	1.825.792	11.068.904
CV (%)	12,7	12,9	14,2	10,1	12,8
100 µg/L	9.445.891	69.122.280	75.303.263	39.422.670	193.294.105
	8.308.568	58.923.697	65.824.897	35.168.216	168.225.378
Média	8.877.230	64.022.988	70.564.080	37.295.443	180.759.741
Desvio Padrão	804.209	7.211.487	6.702.217	3.008.353	17.726.267
CV (%)	9,1	11,3	9,5	8,1	9,8

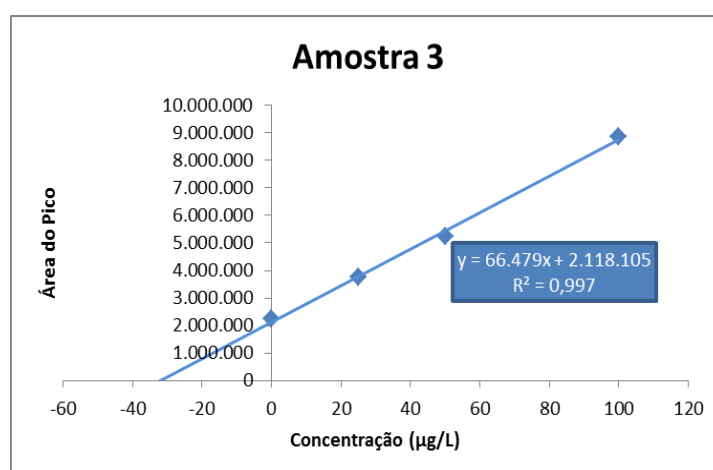


Figura C.2 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 3

Tabela C.3 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 4 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 4	811.087				
	751.820				
Média	781.454				
Desvio Padrão	41.908				
CV (%)	5,4				
25 µg/L	2.026.433	12.090.637	13.246.423	7.359.065	34.722.558
	2.006.123	13.838.806	16.563.211	9.372.429	41.780.568
Média	2.016.278	12.964.721	14.904.817	8.365.747	38.251.563
Desvio Padrão	14.361	1.236.142	2.345.323	1.423.663	4.990.767
CV (%)	0,7	9,5	15,7	17,0	13,0
50 µg/L	3.879.396	28.255.467	31.231.373	16.621.080	79.987.316
	3.459.384	25.226.420	28.818.291	16.390.941	73.895.037
Média	3.669.390	26.740.944	30.024.832	16.506.011	76.941.176
Desvio Padrão	296.993	2.141.860	1.706.306	162.733	4.307.892
CV (%)	8,1	8,0	5,7	1,0	5,6
100 µg/L	5.508.962	42.488.134	47.149.487	25.724.342	120.870.925
	6.125.013	52.667.210	60.979.397	31.901.055	151.672.674
Média	5.816.987	47.577.672	54.064.442	28.812.699	136.271.799
Desvio Padrão	435.614	7.197.694	9.779.223	4.367.595	21.780.126
CV (%)	7,5	15,1	18,1	15,2	16,0

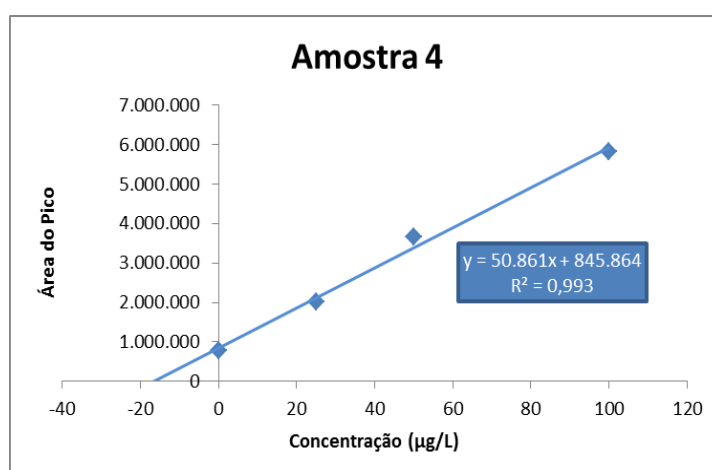


Figura C.3 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 4

Tabela C.4 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 5 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 5	1.989.165				
	1.783.928				
Média	1.886.546				
Desvio Padrão	145.124				
CV (%)	7,7				
25 µg/L	2.851.068	12.915.231	12.699.404	7.135.066	35.600.769
	2.589.464	12.513.519	12.178.550	6.985.036	34.266.568
Média	2.720.266	12.714.375	12.438.977	7.060.051	34.933.668
Desvio Padrão	184.982	284.053	368.299	106.087	943.422
CV (%)	6,8	2,2	3,0	1,5	2,7
50 µg/L	2.739.616	14.781.683	14.541.608	8.243.699	40.306.606
	3.319.091	19.376.959	19.316.744	10.683.244	52.696.038
Média	3.029.353	17.079.321	16.929.176	9.463.472	46.501.322
Desvio Padrão	409.751	3.249.351	3.376.531	1.725.019	8.760.652
CV (%)	13,5	19,0	19,9	18,2	18,8
100 µg/L	4.255.483	27.582.363	27.621.545	15.005.842	74.465.233
	5.027.964	38.896.830	41.908.222	22.043.554	107.876.570
Média	4.641.724	33.239.597	34.764.883	18.524.698	91.170.901
Desvio Padrão	546.227	8.000.536	10.102.206	4.976.414	23.625.383
CV (%)	11,8	24,1	29,1	26,9	25,9

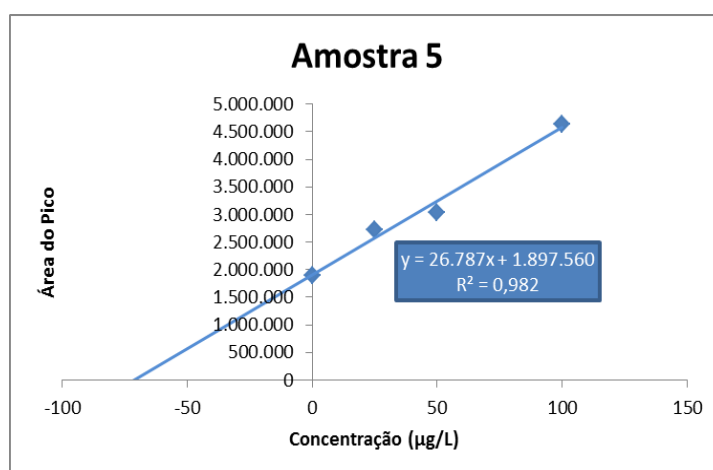


Figura C.4 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 5

Tabela C.5 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 6 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 6	1.774.926				
	1.917.762				
Média	1.846.344				
Desvio Padrão	101.000				
CV (%)	5,5				
25 µg/L	2.230.335	7.800.349	7.843.336	4.635.826	22.509.846
	2.017.334	7.150.568	7.417.991	4.405.322	20.991.215
Média	2.123.834	7.475.458	7.630.663	4.520.574	21.750.530
Desvio Padrão	150.615	459.464	300.764	162.991	1.073.834
CV (%)	7,1	6,1	3,9	3,6	4,9
50 µg/L	3.359.693	16.355.224	16.541.184	9.072.435	45.328.536
	2.754.781	13.371.031	13.739.807	8.043.805	37.909.424
Média	3.057.237	14.863.127	15.140.496	8.558.120	41.618.980
Desvio Padrão	427.738	2.110.143	1.980.872	727.351	5.246.104
CV (%)	14,0	14,2	13,1	8,5	12,6
100 µg/L	4.376.569	26.097.664	27.219.936	15.013.009	72.707.178
	4.818.290	31.146.484	33.769.877	18.509.275	88.243.925
Média	4.597.429	28.622.074	30.494.906	16.761.142	80.475.551
Desvio Padrão	312.344	3.570.055	4.631.508	2.472.234	10.986.139
CV (%)	6,8	12,5	15,2	14,7	13,7

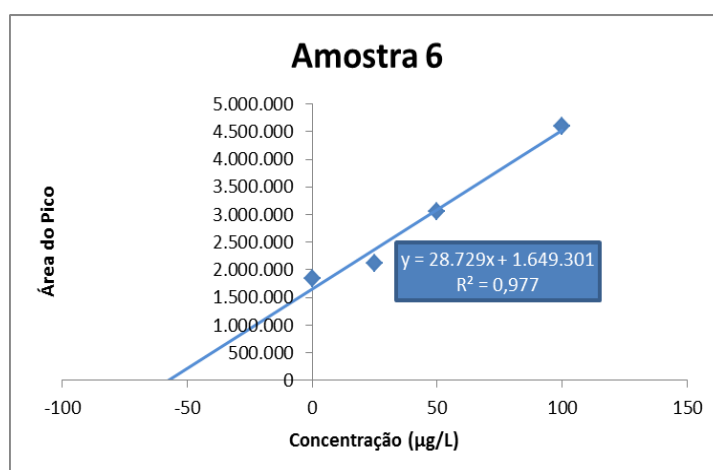


Figura C.5 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 6

Tabela C.6 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 7 na coluna TG-5MS

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,29	4,13	5,66	7,39	
Amostra 7	1.518.789				
	1.773.695				
Média	1.646.242				
Desvio Padrão	180.246				
CV (%)	10,9				
25 µg/L	2.297.533	10.634.174	11.009.050	6.196.610	30.137.368
	2.153.159	10.568.773	11.281.357	6.296.481	30.299.770
Média	2.225.346	10.601.474	11.145.204	6.246.546	30.218.569
Desvio Padrão	102.088	46.246	192.550	70.619	114.836
CV (%)	4,6	0,4	1,7	1,1	0,4
50 µg/L	2.720.096	14.561.311	14.706.163	8.124.453	40.112.022
	2.759.340	15.458.118	16.100.319	8.939.024	43.256.801
Média	2.739.718	15.009.714	15.403.241	8.531.739	41.684.412
Desvio Padrão	27.750	634.138	985.818	575.989	2.223.695
CV (%)	1,0	4,2	6,4	6,8	5,3
100 µg/L	3.752.621	26.701.964	31.465.701	18.182.067	80.102.353
	4.221.709	29.406.585	32.192.334	18.112.369	84.002.696
Média	3.987.165	28.054.274	31.829.018	18.147.218	82.052.525
Desvio Padrão	331.695	1.912.456	513.807	49.284	2.757.959
CV (%)	8,3	6,8	1,6	0,27	3,4

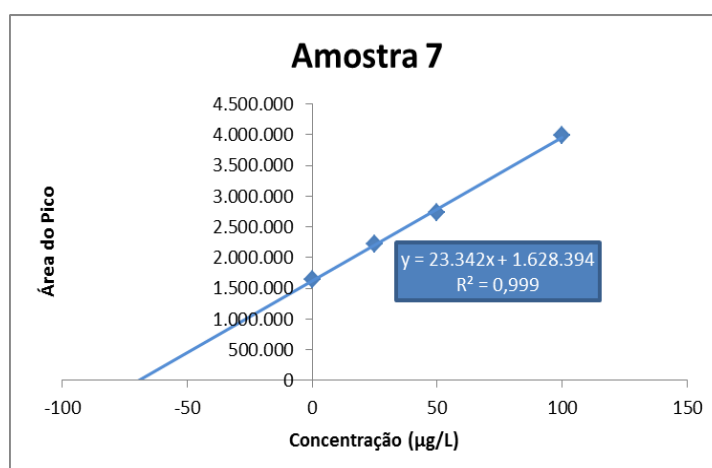


Figura C.6 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 7

Coluna ZB-XLB, 30m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura

Tabela C.7 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 8 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 8	4.377.937				
	3.875.376				
Média	4.126.657				
Desvio Padrão	355.364				
CV (%)	8,6				
25 µg/L	4.935.534	15.607.060	11.323.739	4.726.342	36.592.674
	4.977.472	16.845.519	12.599.472	4.746.964	39.169.427
Média	4.956.503	16.226.289	11.961.605	4.736.653	37.881.051
Desvio Padrão	29.654	875.723	902.080	14.583	1.822.039
CV (%)	0,6	5,4	7,5	0,3	4,8
50 µg/L	5.785.930	23.414.692	16.458.560	6.970.255	52.629.437
	6.284.717	28.659.919	21.970.000	8.765.721	65.680.357
Média	6.035.323	26.037.306	19.214.280	7.867.988	59.154.897
Desvio Padrão	352.695	3.708.936	3.897.177	1.269.586	9.228.394
CV (%)	5,8	14,2	20,3	16,1	15,6

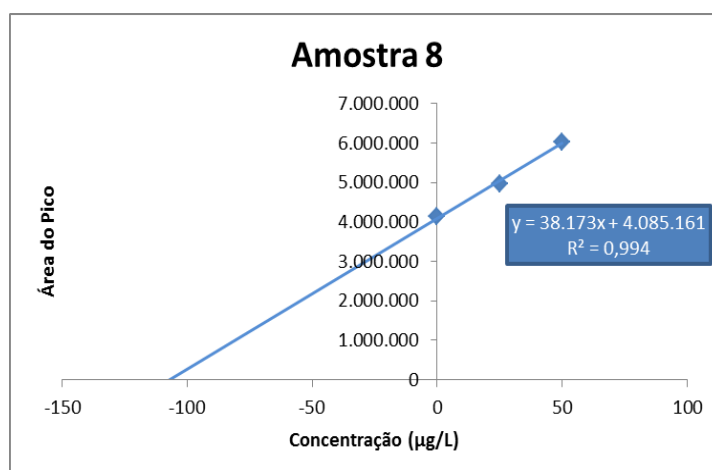


Figura C.7 – Retas de calibração do clorofórmio realizadas pelo método de adição de padrão para a amostra 8

Tabela C.8 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 9 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 9	3.853.129				
	2.572.031				
Média	3.212.580				
Desvio Padrão	905.873				
CV (%)	28,2				
25 µg/L	3.740.820	11.654.601	9.696.428	4.954.779	30.046.627
	3.608.783	10.348.310	8.499.640	4.397.411	26.854.145
Média	3.674.801	11.001.456	9.098.034	4.676.095	28.450.386
Desvio Padrão	93.364	923.687	846.257	394.119	2.257.426
CV (%)	2,5	8,4	9,3	8,4	7,9
50 µg/L	5.059.386	21.442.437	19.238.314	9.246.311	54.986.448
	4.545.401	17.166.596	14.406.501	7.016.464	43.134.963
Média	4.802.394	19.304.517	16.822.408	8.131.387	49.060.705
Desvio Padrão	363.442	3.023.476	3.416.607	1.576.740	8.380.266
CV (%)	7,6	15,7	20,3	19,4	17,1
100 µg/L	6.389.245	32.115.873	27.297.473	12.869.757	78.672.348
	7.054.959	39.377.966	38.658.707	17.975.441	103.067.073
Média	6.722.102	35.746.920	32.978.090	15.422.599	90.869.710
Desvio Padrão	470.731	5.135.075	8.033.605	3.610.264	17.249.676
CV (%)	7,0	14,4	24,4	23,4	19,0

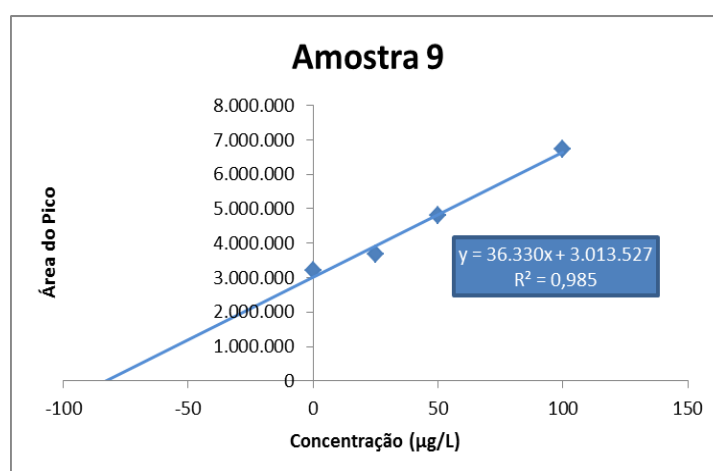


Figura C.8 – Retas de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 9

Tabela C.9 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 10 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 10	1.334.308				
	1.394.581				
Média	1.364.445				
Desvio Padrão	42.619				
CV (%)	3,1				
25 µg/L	2.610.171	12.980.715	12.121.415	5.698.512	33.410.813
	2.199.666	10.808.295	9.190.831	4.622.928	26.821.720
Média	2.404.918	11.894.505	10.656.123	5.160.720	30.116.267
Desvio Padrão	290.271	1.536.133	2.072.236	760.553	4.659.192
CV (%)	12,1	12,9	19,4	14,7	15,5
50 µg/L	2.976.253	18.518.104	16.145.041	7.503.150	45.142.547
	2.963.738	21.621.117	20.465.159	9.807.506	54.857.520
Média	2.969.995	20.069.611	18.305.100	8.655.328	50.000.033
Desvio Padrão	8.850	2.194.162	3.054.785	1.629.425	6.869.523
CV (%)	0,3	10,9	16,7	18,8	13,7
100 µg/L	5.823.217	49.230.787	46.271.495	21.348.688	122.674.187
	5.819.613	42.941.578	40.325.433	18.936.906	108.023.530
Média	5.821.415	46.086.182	43.298.464	20.142.797	115.348.858
Desvio Padrão	2.548	4.447.143	4.204.501	1.705.388	10.359.579
CV (%)	0,0	9,6	9,7	8,5	9,0

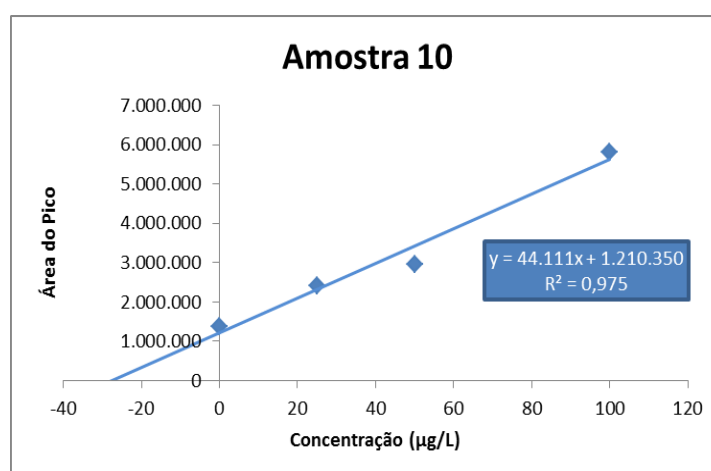


Figura C.9 – Retas de calibração do clorofórmio realizadas pelo método de adição de padrão para a amostra 10

Tabela C.10 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 11 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 11	1.334.308				
	1.394.581				
Média	1.364.445				
Desvio Padrão	42.619				
CV (%)	3,1				
25 µg/L	2.610.171	12.980.715	12.121.415	5.698.512	33.410.813
	2.199.666	10.808.295	9.190.831	4.622.928	26.821.720
Média	2.404.918	11.894.505	10.656.123	5.160.720	30.116.267
Desvio Padrão	290.271	1.536.133	2.072.236	760.553	4.659.192
CV (%)	12,1	12,9	19,4	14,7	15,5
50 µg/L	2.976.253	18.518.104	16.145.041	7.503.150	45.142.547
	2.963.738	21.621.117	20.465.159	9.807.506	54.857.520
Média	2.969.995	20.069.611	18.305.100	8.655.328	50.000.033
Desvio Padrão	8.850	2.194.162	3.054.785	1.629.425	6.869.523
CV (%)	0,3	10,9	16,7	18,8	13,7
100 µg/L	5.823.217	49.230.787	46.271.495	21.348.688	122.674.187
	5.819.613	42.941.578	40.325.433	18.936.906	108.023.530
Média	5.821.415	46.086.182	43.298.464	20.142.797	115.348.858
Desvio Padrão	2.548	4.447.143	4.204.501	1.705.388	10.359.579
CV (%)	0,0	9,6	9,7	8,5	9,0

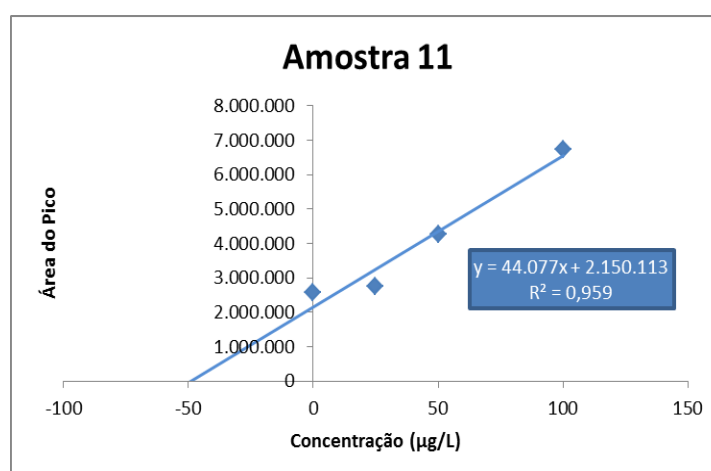


Figura C.10 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 11

Tabela C.11 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 12 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 12	1.936.389				
	2.201.149				
Média	2.068.769				
Desvio Padrão	187.214				
CV (%)	9,0				
25 µg/L	2.953.542	11.073.158	9.104.815	4.360.683	27.492.197
	3.185.004	12.830.022	10.558.260	4.912.013	31.485.300
Média	3.069.273	11.951.590	9.831.537	4.636.348	29.488.748
Desvio Padrão	163.669	1.242.291	1.027.741	389.850	2.823.550
CV (%)	5,3	10,4	10,5	8,4	9,6
50 µg/L	4.381.967	20.869.201	17.905.958	8.367.370	51.524.497
	3.855.981	21.521.669	18.664.481	8.990.998	53.033.129
Média	4.118.974	21.195.435	18.285.219	8.679.184	52.278.813
Desvio Padrão	371.928	461.365	536.356	440.971	1.066.764
CV (%)	9,0	2,2	2,9	5,1	2,0
100 µg/L	6.413.154	42.082.850	35.247.778	15.474.241	99.218.023
	5.743.097	32.174.825	25.960.992	11.766.832	75.645.747
Média	6.413.154	37.128.838	30.604.385	13.620.537	87.431.885
Desvio Padrão	473.802	7.006.032	6.566.749	2.621.534	16.668.117
CV (%)	7,4	18,9	21,5	19,2	19,1

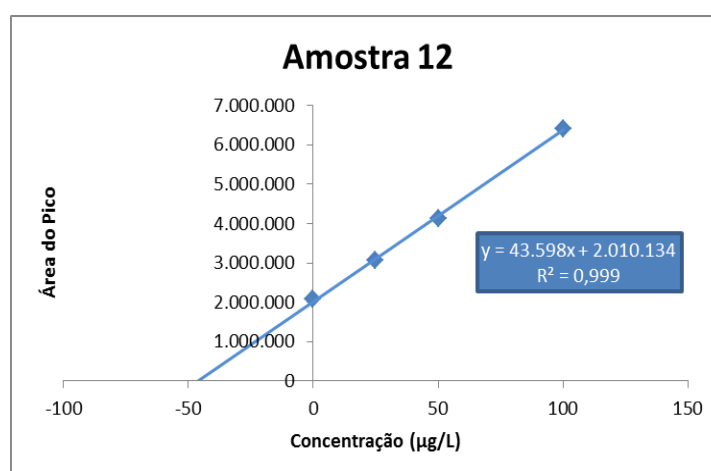


Figura C.11 – Retas de calibração do clorofórmio realizadas pelo método de adição de padrão para a amostra 12

Tabela C.12 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 13 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 13	471.779				
	446.877				
Média	459.328				
Desvio Padrão	17.609				
CV (%)	3,8				
25 µg/L	1.812.116	12.301.401	11.563.864	5.385.414	31.062.796
	1.516.714	11.033.133	10.502.710	4.917.744	27.970.301
Média	1.664.415	11.667.267	11.033.287	5.151.579	29.516.548
Desvio Padrão	208.881	896.801	750.349	330.692	2.186.724
CV (%)	12,5	7,7	6,8	6,4	7,4
50 µg/L	2.902.751	22.193.919	21.725.501	10.270.976	57.093.148
	2.745.710	20.494.145	19.437.329	9.019.904	51.697.088
Média	2.824.231	21.344.032	20.581.415	9.645.440	54.395.118
Desvio Padrão	111.045	1.201.922	1.617.982	884.642	3.815.591
CV (%)	3,9	5,6	7,9	9,2	7,0
100 µg/L	4.807.218	38.664.605	35.802.810	16.233.900	95.508.532
	4.113.140	28.074.763	25.480.779	11.978.222	69.646.905
Média	4.460.179	33.369.684	30.641.795	14.106.061	82.577.718
Desvio Padrão	490.787	7.488.149	7.298.778	3.009.218	18.286.932
CV (%)	11,0	22,4	23,8	21,3	22,1

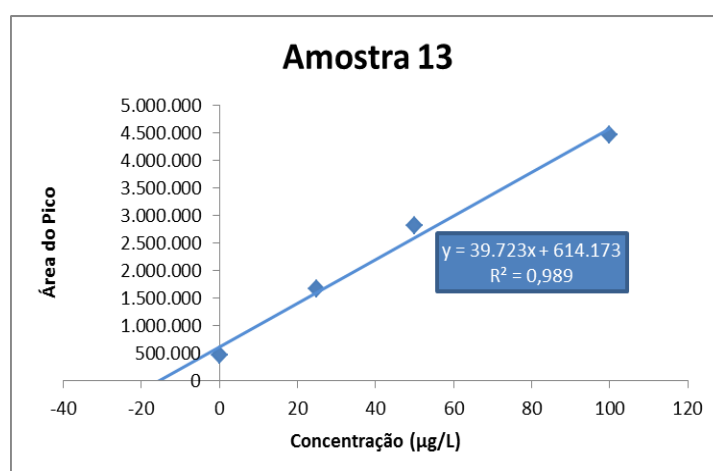


Figura C.12 – Retas de calibração do clorofórmio realizadas pelo método de adição de padrão para a amostra 13

Tabela C.13 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 15 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 15	1.575.296				
	1.346.699				
Média	1.460.998				
Desvio Padrão	161.643				
CV (%)	11,1				
25 µg/L	2.075.853	9.617.704	9.091.094	4.517.624	25.302.274
	2.291.038	9.944.766	9.625.085	4.931.796	26.792.684
Média	2.183.445	9.781.235	9.358.089	4.724.710	26.047.479
Desvio Padrão	152.158	231.268	377.589	292.864	1.053.879
CV (%)	7,0	2,4	4,0	6,2	4,0
50 µg/L	3.376.731	19.102.942	18.518.218	9.008.761	50.006.653
	2.973.152	17.291.608	16.350.967	7.934.463	44.550.190
Média	3.174.941	18.197.275	17.434.593	8.471.612	47.278.421
Desvio Padrão	285.374	1.280.806	1.532.478	759.644	3.858.302
CV (%)	9,0	7,0	8,8	9,0	8,2
100 µg/L	4.649.046	41.856.571	41.417.231	19.627.353	107.550.201
	4.679.866	31.984.078	29.790.259	14.226.954	80.681.155
Média	4.664.456	36.920.324	35.603.745	16.927.154	94.115.678
Desvio Padrão	21.792	6.980.907	8.221.511	3.818.659	18.999.284
CV (%)	0,5	18,9	23,1	22,6	20,2

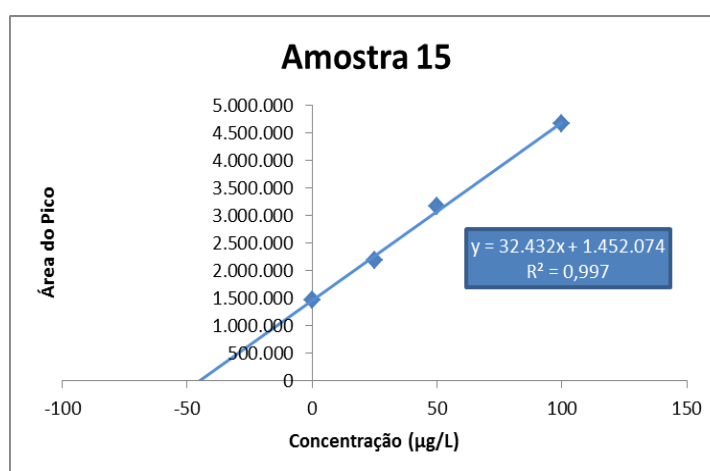


Figura C.13 – Retas de calibração do clorofórmio realizadas pelo método de adição de padrão para a amostra 15

Tabela C.14 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 16 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 16	364.975				
	396.929				
Média	380.952				
Desvio Padrão	22.595				
CV (%)	5,9				
25 µg/L	1.293.773	9.694.778	9.778.113	5.097.283	25.863.947
	1.243.617	10.290.916	10.498.296	5.356.019	27.388.849
Média	1.268.695	9.992.847	10.138.204	5.226.651	26.626.398
Desvio Padrão	35.466	421.533	509.246	182.954	1.078.268
CV (%)	2,8	4,2	5,0	3,5	4,0
50 µg/L	2.122.284	15.938.307	14.760.134	6.998.974	39.819.699
	2.034.441	16.110.369	15.569.506	7.509.166	41.223.482
Média	2.078.363	16.024.338	15.164.820	7.254.070	40.521.591
Desvio Padrão	62.114	121.666	572.312	360.760	992.624
CV (%)	3,0	0,8	3,8	5,0	2,4
100 µg/L	4.588.051	37.049.360	37.562.115	18.112.437	97.311.964
	4.101.789	36.231.952	36.663.289	17.839.362	94.836.392
Média	4.344.920	36.640.656	37.112.702	17.975.900	96.074.178
Desvio Padrão	343.839	577.995	635.566	193.093	1.750.494
CV (%)	7,9	1,6	1,7	1,1	1,8

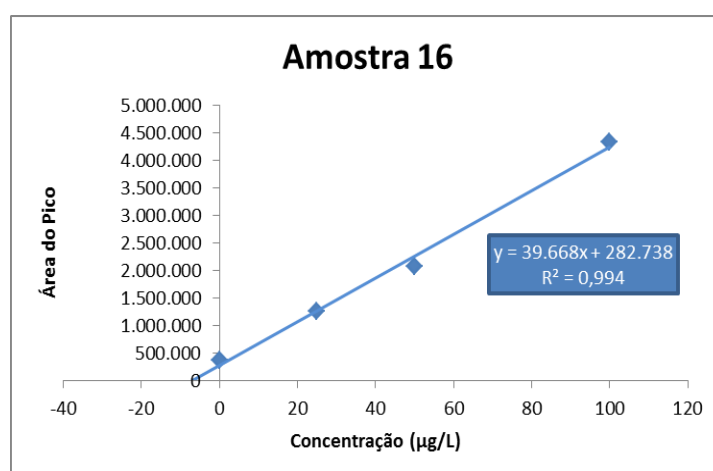


Figura C.14 – Retas de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 16

Tabela C.15 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 17 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 17	1.435.967				
	1.489.371				
Média	1.462.669				
Desvio Padrão	37.762				
CV (%)	2,6				
50 µg/L	2.758.283	16.021.408	16.878.710	8.515.050	44.173.451
	2.617.864	14.845.410	15.547.723	7.742.367	40.753.364
Média	2.688.074	15.433.409	16.213.217	8.128.708	42.463.407
Desvio Padrão	99.291	831.556	941.150	546.369	2.418.367
CV (%)	3,7	5,4	5,8	6,7	5,7
100 µg/L	4.763.541	30.763.594	32.943.203	16.088.567	84.558.904
	4.176.718	26.457.879	28.172.543	13.609.740	72.416.880
Média	4.470.129	28.610.736	30.557.873	14.849.153	78.487.892
Desvio Padrão	414.946	3.044.600	3.373.366	1.752.795	8.585.707
CV (%)	9,3	10,6	11,0	11,8	10,9

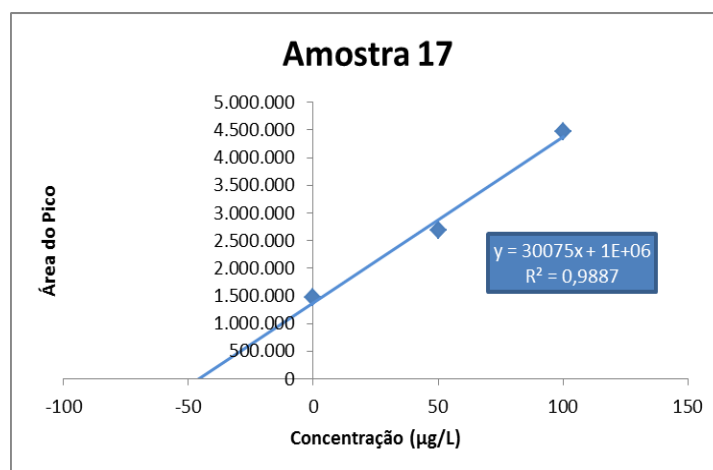


Figura C.15 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 17

Tabela C.16 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 18 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 18	2.135.130				
	2.488.642				
Média	2.311.886				
Desvio Padrão	249.971				
CV (%)	10,8				
50 µg/L	4.360.131	18.164.382	17.642.340	8.438.368	48.605.221
	3.745.929	16.305.534	15.987.795	7.794.631	43.833.889
Média	4.053.030	17.234.958	16.815.067	8.116.499	46.219.555
Desvio Padrão	434.306	1.314.404	1.169.940	455.191	3.373.841
CV (%)	10,7	7,6	7,0	5,6	7,3
100 µg/L	6.039.172	30.182.982	29.114.784	13.819.583	79.156.522
	5.841.030	28.738.510	26.940.941	12.377.806	73.898.287
Média	5.940.101	29.460.746	28.027.863	13.098.695	76.527.404
Desvio Padrão	140.108	1.021.396	1.537.139	1.019.491	3.718.133
CV (%)	2,4	3,5	5,5	7,8	4,9

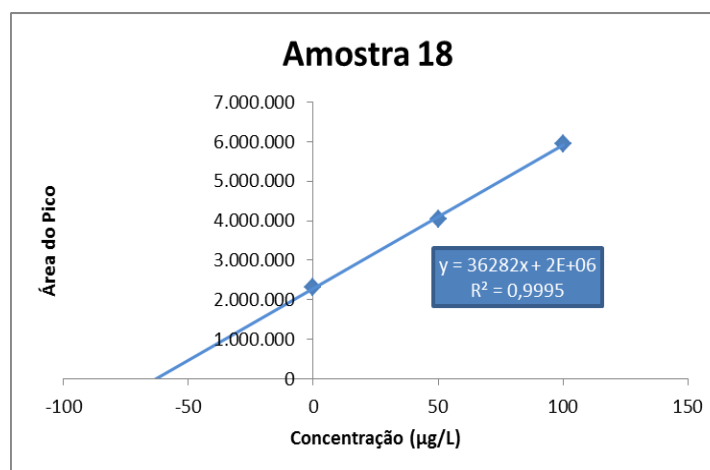


Figura C.16 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 18

Tabela C.17 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 19 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 19	2.085.496				
	2.214.122				
Média	2.149.809				
Desvio Padrão	90.952				
CV (%)	4,2				
50 µg/L	4.295.017	19.041.486	17.492.252	8.034.163	48.862.918
	3.821.853	18.839.503	18.228.085	8.558.474	49.447.915
Média	4.058.435	18.940.494	17.860.169	8.296.318	49.155.417
Desvio Padrão	334.577	142.824	520.312	370.744	413.656
CV (%)	8,2	0,8	2,9	4,5	0,8
100 µg/L	5.657.537	31.645.269	29.731.098	13.573.781	80.607.685
	4.898.430	25.936.323	24.116.926	11.166.780	66.118.459
Média	5.277.984	28.790.796	26.924.012	12.370.281	73.363.072
Desvio Padrão	536.770	4.036.834	3.969.819	1.702.007	10.245.430
CV (%)	10,2	14,0	14,7	13,8	14,0

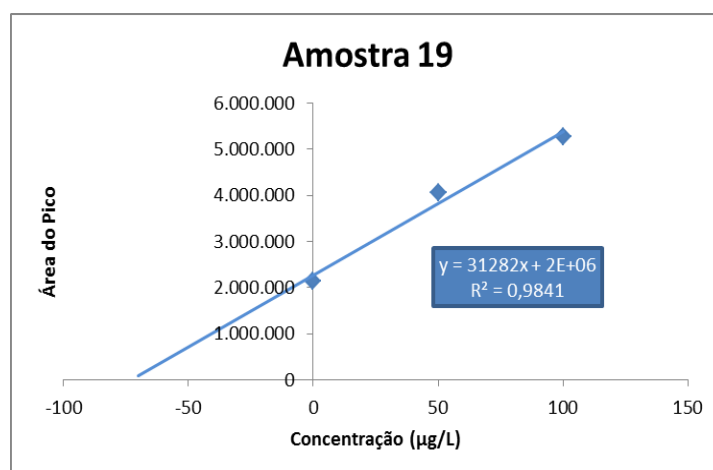


Figura C.17 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 19

Tabela C.18 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra 20 na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra 20	2.085.794				
	1.758.058				
Média	1.921.926				
Desvio Padrão	231.744				
CV (%)	12,1				
50 µg/L	2.897.067	14.328.499	13.563.113	6.009.857	36.798.535
	2.978.315	15.655.379	15.645.448	7.195.649	41.474.791
Média	2.937.691	14.991.939	14.604.280	6.602.753	39.136.663
Desvio Padrão	57.451	938.246	1.472.433	838.481	3.306.612
CV (%)	2,0	6,3	10,1	12,7	8,4
100 µg/L	4.193.598	28.921.084	27.672.609	12.627.864	73.415.154
	4.091.021	24.457.583	23.960.741	10.987.665	63.497.010
Média	4.142.309	26.689.334	25.816.675	11.807.765	68.456.082
Desvio Padrão	72.533	3.156.171	2.624.687	1.159.796	7.013.187
CV (%)	1,8	11,8	10,2	9,8	10,2

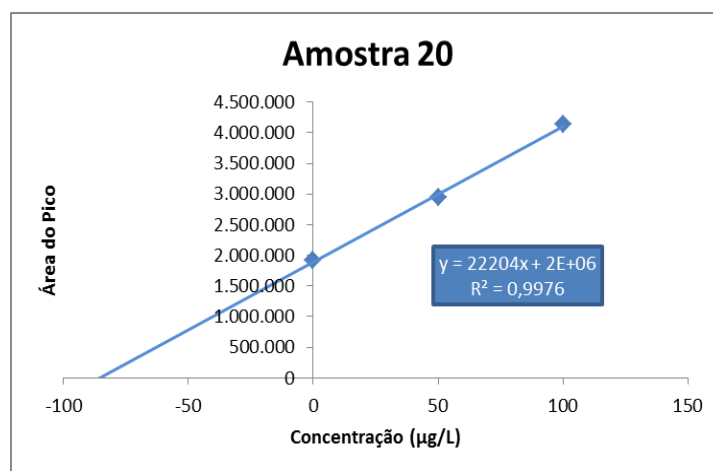


Figura C.18 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra 20

Tabela C.19 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra A na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra A	3.485.600				
	3.613.321				
Média	3.549.460				
Desvio Padrão	90.313				
CV (%)	2,5				
25 µg/L	4.030.126	11.246.739	10.017.615	5.017.201	30.311.681
	3.754.385	11.492.737	10.900.843	5.520.705	31.668.670
Média	3.892.255	11.369.738	10.459.229	5.268.953	30.990.175
Desvio Padrão	194.978	173.947	624.537	356.031	959.536
CV (%)	5,0	1,5	6,0	6,8	3,1
50 µg/L	4.627.601	22.357.333	21.570.230	10.308.132	58.863.295
	4.453.405	17.422.413	15.475.577	7.500.159	44.851.554
Média	4.540.503	19.889.873	18.522.904	8.904.145	51.857.424
Desvio Padrão	123.175	3.489.515	4.309.570	1.985.537	9.907.798
CV (%)	2,7	17,5	23,3	22,3	19,1
100 µg/L	6.907.970	39.898.633	38.558.607	18.943.992	104.309.202
	7.118.778	39.441.216	37.168.935	17.230.318	100.959.246
Média	7.013.374	39.669.924	37.863.771	18.087.155	102.634.224
Desvio Padrão	149.063	323.443	982.647	1.211.750	2.368.776
CV (%)	2,1	0,8	2,6	6,7	2,3

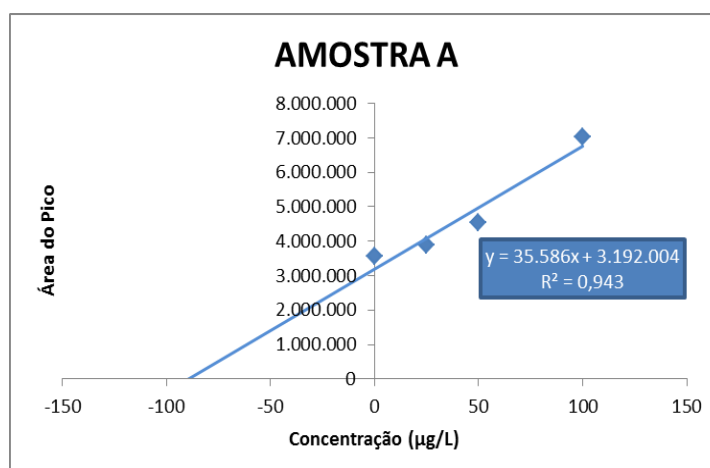


Figura C.19 – Reta de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra A

Tabela C.20 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra B na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra B	347.567				
	347.608				
Média	347.588				
Desvio Padrão	29				
CV (%)	0,0				
25 µg/L	1.669.984	10.202.908	9.371.142	4.596.977	25.841.011
	1.580.973	11.898.144	11.850.726	5.658.991	30.988.834
Média	1.625.478	11.050.526	10.610.934	5.127.984	28.414.923
Desvio Padrão	62.940	1.198.713	1.753.331	750.957	3.640.061
CV (%)	3,9	10,8	16,5	14,6	12,8
50 µg/L	2.294.814	17.345.255	17.004.222	8.316.508	44.960.799
	1.972.103	15.234.476	15.028.346	7.581.075	39.816.000
Média	2.133.458	16.289.865	16.016.284	7.948.792	42.388.400
Desvio Padrão	228.191	1.492.546	1.397.155	520.030	3.637.922
CV (%)	10,7	9,2	8,7	6,5	8,6
100 µg/L	4.425.505	34.598.647	33.416.488	16.191.355	88.631.995
	4.485.681	36.488.918	36.039.470	18.053.843	95.067.912
Média	4.455.593	35.543.782	34.727.979	16.191.355	91.849.954
Desvio Padrão	42.551	1.336.623	1.854.729	1.316.978	4.550.881
CV (%)	1,0	3,8	5,3	8,1	5,0

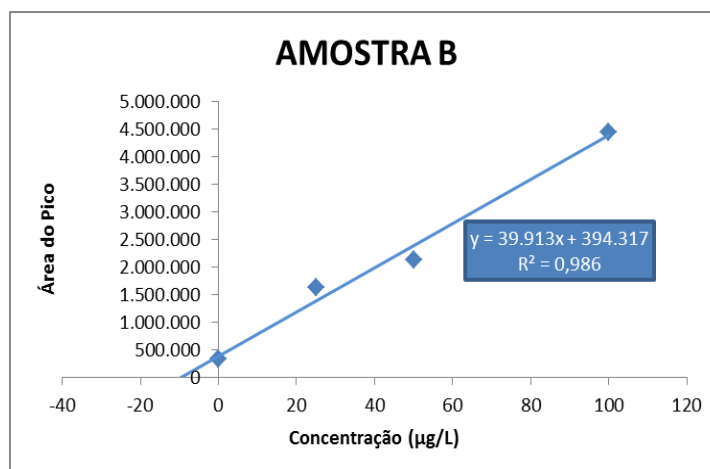


Figura C.20 – Retas de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra B

Tabela C.21 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra C na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra C	261.044 249.674				
Média	255.359				
Desvio Padrão	8.040				
CV (%)	3,1				
25 µg/L	1.469.623	9.101.358	8.714.158	4.983.986	24.269.126
	1.464.929	9.778.126	9.143.299	5.226.922	25.613.276
Média	1.467.276	9.439.742	8.928.729	5.105.454	24.941.201
Desvio Padrão	3.319	478.547	303.448	171.782	950.458
CV (%)	0,2	5,1	3,4	3,4	3,8
50 µg/L	2.897.976	21.386.185	19.994.228	10.472.337	54.750.726
	2.933.497	23.100.249	22.663.156	12.114.992	60.811.894
Média	2.915.736	22.243.217	21.328.692	11.293.664	57.781.310
Desvio Padrão	25.118	1.212.026	1.887.217	1.161.533	4.285.894
CV (%)	0,9	5,4	8,8	10,3	7,4
100 µg/L	5.225.973	40.690.844	39.077.587	20.446.268	105.440.673
	5.676.596	44.378.701	43.373.921	22.610.614	116.039.832
Média	5.451.285	42.534.773	41.225.754	21.528.441	110.740.252
Desvio Padrão	318.638	2.607.709	3.037.967	1.530.423	7.494.737
CV (%)	5,8	6,1	7,4	7,1	6,8

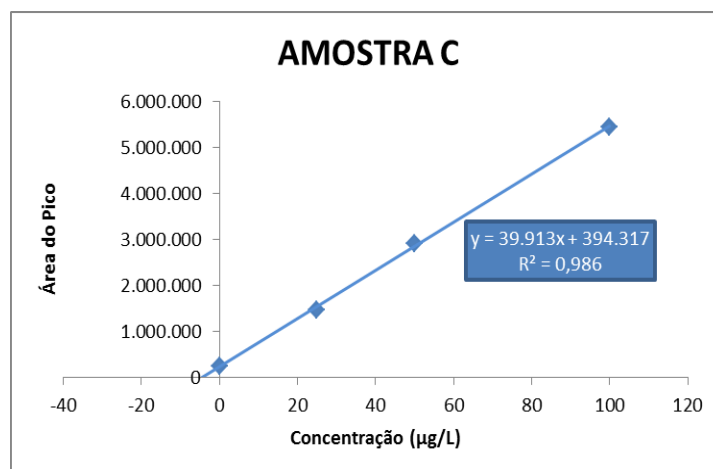


Figura C.21 – Retas de calibração do clorofórmio realizada pelo método de adição de padrão para a amostra C

Tabela C.22 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PA na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra PA	5.691.636				
	5.213.788				
Média	5.452.712				
Desvio Padrão	337.890				
CV (%)	6,2				
100 µg/L	10.155.430	41.013.505	40.107.006	19.416.148	110.692.089
	10.556.849	44.659.859	43.481.250	21.050.939	119.748.896
Média	10.356.139	42.836.682	41.794.128	20.233.543	115.220.493
Desvio Padrão	283.846	2.578.361	2.385.950	1.155.972	6.404.130
CV (%)	2,7	6,0	5,7	5,7	5,6
200 µg/L	16.357.666	96.032.309	95.148.579	42.137.754	249.676.307
	16.029.294	81.422.958	81.075.995	37.861.908	216.390.155
Média	16.193.480	88.727.633	88.112.287	39.999.831	233.033.231
Desvio Padrão	232.194	10.330.371	9.950.820	3.023.480	23.536.864
CV (%)	1,4	11,6	11,3	7,6	10,1

Tabela C.23 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PB na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra PB	5.269.365				
	5.963.256				
Média	5.616.311				
Desvio Padrão	490.655				
CV (%)	8,7				
100 µg/L	10.395.294	35.335.773	35.167.003	17.719.134	98.617.203
	10.594.896	42.056.224	44.836.803	21.907.292	119.395.215
Média	10.495.095	38.695.999	40.001.903	19.813.213	109.006.209
Desvio Padrão	141.140	4.752.077	6.837.581	2.961.475	14.692.273
CV (%)	1,3	12,3	17,1	14,9	13,5
200 µg/L	15.305.486	78.286.956	82.889.319	40.007.479	216.489.239
	16.355.467	92.011.967	97.799.738	46.570.552	252.737.723
Média	15.830.476	85.149.461	90.344.529	43.289.015	234.613.481
Desvio Padrão	742.449	9.705.048	10.543.258	4.640.793	25.631.549
CV (%)	4,7	11,4	11,7	10,7	10,9

Tabela C.24 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PC na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra PC	5.061.999				
	4.266.044				
Média	4.664.021				
Desvio Padrão	562.825				
CV (%)	12,1				
100 µg/L	10.645.961	51.325.278	50.357.113	24.949.922	137.278.274
	9.146.779	41.640.213	40.075.554	19.772.924	110.635.470
Média	9.896.370	46.482.746	45.216.333	22.361.423	123.956.872
Desvio Padrão	1.060.082	6.848.375	7.270.160	3.660.690	18.839.307
CV (%)	10,7	14,7	16,1	16,4	15,2
200 µg/L	12.376.990	84.269.754	80.619.928	35.670.793	212.937.465
	14.325.891	87.364.949	82.434.216	36.981.053	221.106.109
Média	13.351.440	85.817.351	81.527.072	36.325.923	217.021.787
Desvio Padrão	1.378.081	2.188.633	1.282.895	926.494	5.776.104
CV (%)	10,3	2,6	1,6	2,6	2,7

Tabela C.25 – Valores referentes à resposta, à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao método de adição de padrão da amostra PD na coluna ZB-XLB

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	ΣÁreas
Tempo retenção	3,09	4,55	6,42	8,39	
Amostra PD	4.605.080				
	4.614.197				
Média	4.609.638				
Desvio Padrão	6.447				
CV (%)	0,1				
100 µg/L	11.158.277	49.149.930	50.877.874	24.970.794	136.156.875
	10.754.310	45.107.673	44.417.025	21.727.395	122.006.403
Média	10.956.293	47.128.801	47.647.450	23.349.095	129.081.639
Desvio Padrão	285.647	2.858.308	4.568.510	2.293.430	10.005.895
CV (%)	2,6	6,1	9,6	9,8	7,8
200 µg/L	15.730.269	86.555.708	90.635.909	44.647.854	237.569.740
	15.148.689	79.233.699,6	82014758,2	39691199,4	216.088.347
Média	15.439.479	82.894.704	86.325.333	42.169.527	226.829.043
Desvio Padrão	411.239	5.177.442	6.096.074	3.504.884	15.189.639
CV (%)	2,7	6,2	7,1	8,3	6,7

ANEXO D – Valores relativos à curva de calibração do ar pelo método HS-SPME

Na Tabela D.1 estão representados os resultados laboratoriais obtidos pela utilização da técnica HS-SPME na calibração para o ar.

Tabela D.1 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos aos trihalometanos em estudo no ar pelo método HS-SPME

Composto	TCM	BDCM	CDBM	TBM	Σ Áreas
Tempo retenção	2,888	3,992	5,563	7,341	
7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	103.589	40.365	65.430	75.256	284.640
	116.689	49.193	76.918	92.965	335.765
Média	116.689	49.193	76.918	92.965	335.765
Desvio Padrão	9.263	6.242	8.123	12.522	36.151
CV (%)	7,9	12,7	10,6	13,5	10,8
75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	194.641	227.871	337.657	174.791	934.960
	126.618	173.502	286.223	160.151	746.493
Média	160.629	200.686	311.940	167.471	840.726
Desvio Padrão	48.100	38.445	36.369	10.352	133.266
CV (%)	29,9	19,2	11,7	6,2	15,9
300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	279.051	1.815.196	2.819.451	2.009.123	6.922.821
	240.813	1.597.698	2.163.194	1.436.901	5.438.606
Média	259.932	1.706.447	2.491.322	1.723.012	6.180.714
Desvio Padrão	27.038	153.794	464.044	404.622	1.049.498
CV (%)	10,4	9,0	18,6	23,5	17,0
600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	404.328	2.392.752	2.905.668	1.564.499	7.267.248
	432.125	2.450.232	2.845.162	1.456.999	7.184.517
Média	418.226	2.421.492	2.875.415	1.510.749	7.225.882
Desvio Padrão	19.655	40.644	42.784	76.014	58.500
CV (%)	4,7	1,7	1,5	5,0	0,8
1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	518.234	2.769.128	2.797.958	1.452.364	7.537.684
	829.630	4.327.978	4.202.605	1.655.269	11.015.482
Média	673.932	3.548.553	3.500.281	1.553.817	9.276.583
Desvio Padrão	220.190	1.102.273	993.236	143.475	2.459.174
CV (%)	32,7	31,1	28,4	9,2	26,5

ANEXO E – Valores relativos à curva de calibração do ar através do método dos tubos de adsorção

Na Tabela E.1 estão representados os valores obtidos experimentalmente para a realização da curva de calibração para o TCM usando tubos de adsorção.

Tabela E.1 – Valores referentes à resposta, média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) relativos ao TCM no ar pelo método dos tubos de adsorção

Concentração (ppm)	Área do Pico
20	114486
	103076
Média	108781
Desvio Padrão	8068,1
CV (%)	7,4
35	177178
	176969
Média	177073,5
Desvio Padrão	147,8
CV (%)	0,1
50	280896
	303388
Média	292142
Desvio Padrão	15904,2
CV (%)	5,4
75	381296
	378953
Média	380124,5
Desvio Padrão	1656,8
CV (%)	0,4
100	497109
	554002
Média	525555,5
Desvio Padrão	40229,4
CV (%)	7,7