



21/01/2021 DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.



www.jorgemacedo.pro.br
JORGE MACEDO, D.Sc.



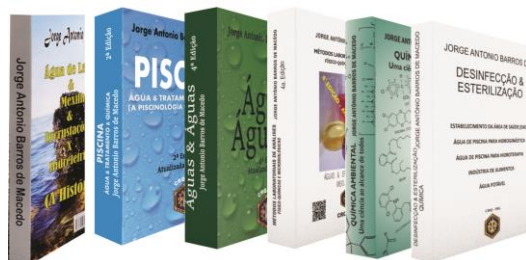
ÁGUASÁGUAS
www.youtube.com/c/ÁGUASÁGUAS

facebook

Águas e Águas
[@livroaguaseaguas](https://www.facebook.com/livroaguaseaguas)



[@aguas_e_aguas](https://www.instagram.com/aguas_e_aguas)



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

1



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

INFORMAÇÕES INICIAIS

→ É importante ressaltar que não existe "CLORO" na natureza. A terminologia utilizada, a forma popular de expressar "*vai colocar cloro na água*", é uma afirmação totalmente equivocada do ponto de vista químico.

→ A alta reatividade do cloro não permite que ele seja encontrado na natureza em estado elementar, porém é encontrado na forma de substância simples ou compostas.

→ **EXEMPLOS:** cloretos (o mais comum é o NaCl, citam-se ainda cloretos encontrados em minerais, como a halita (NaCl), a silvita (KCl) e a carnallita (KCl.MgCl₂.6H₂O), que são encontrados em depósitos subterrâneos, nas minas de sal, cloratos, percloratos, cloritos e hipocloritos.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

2



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

A maioria das pessoas tem o hábito de classificar as SOLUÇÕES AQUOSAS DE DERIVADOS CLORADOS, apenas de cloro, mas isso é errado do ponto vista da Química.

➔ Derivados clorados são substâncias químicas, os quais apresentam em sua composição o elemento químico “cloro” e são capazes de liberar no meio aquoso o ácido hipocloroso (HClO) que é responsável pelo processo de desinfecção.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

3



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Repetindo:

➔ Cientificamente é incorreto citar que adicionamos “cloro na água”.

➔ Na verdade, quando adicionamos um DERIVADO CLORADO na água que no seu processo de hidrólise libera uma substância química que é o HClO (ácido hipocloroso) que consegue reduzir o nível de contaminação microbiológica do meio aquoso.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

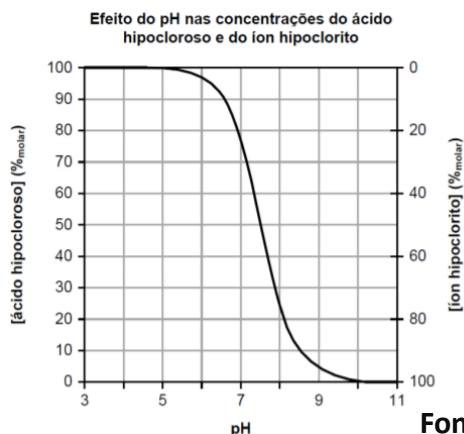
SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

4

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

O pH é o principal fator no processo de desinfecção com derivados clorados!!



A cloração vinculada a liberação de HClO após a hidrólise de derivado clorado no meio aquoso e o uso contínuo dos derivados clorados ocorreu a partir de 1902, na Bélgica.

→ Tem **118 anos** que essa forma de aplicação de derivados clorados vinculadas a diluição do produto químico para na sua hidrólise liberar o HClO (ácido hipocloroso)!

Fonte: MORRIS (1951) apud WHO (2004), MCPHERSON, 1993.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

TIPOS DE DERIVADOS CLORADOS

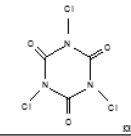
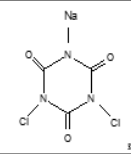
Existem dois tipos de derivados clorados (MACEDO, 1997):

a) denominados de “*inorgânicos*”, cujos representantes são, o cloro gás, o hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio.

b) os denominados “*orgânicos*”, no Brasil representados pelo dicloroisocianurato de sódio (DCIS) e o ácido tricloroisocianúrico (ATIC).

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

ESTRUTURA QUÍMICA Principais derivados clorados

Compostos clorados inorgânicos	Teor (%)	Fórmulas
Hipoclorito de sódio	10-12	NaClO
Hipoclorito de cálcio	64	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$
Gás cloro	100	Cl_2
Compostos clorados orgânicos		Fórmulas
↓ ↓ Ácido tricloro-isocianúrico ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$)	90	
↓ Dicloroisocianurato de sódio ($\text{NaC}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$) ($\text{NaC}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	56 (**) 60 (***)	

** Dihidratado *** Anidro

Fonte: MACÊDO, 2003; Adaptado ANDRADE e MACÊDO, 1996; Adaptado MAIERÁ, 2000; MACEDO, 2007, MACEDO, 2009.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

ALGUMAS PROPRIEDADES DOS DERIVADOS CLORADOS

- Estabilidade das soluções
- pH soluções a 1%
- Facilidade de manejo
- Toxicidade
- Formação de subprodutos da desinfecção (organoclorados) (DBP's)

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

ESTABILIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS

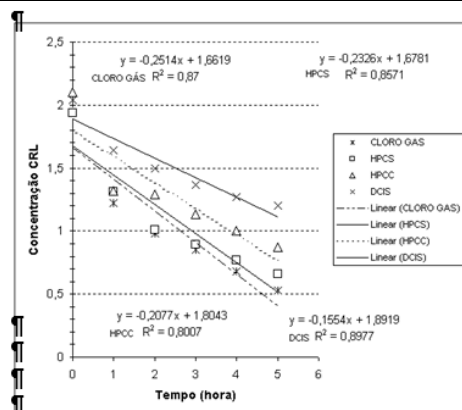
Avaliação da estabilidade de dois derivados clorados de origem inorgânica (cloro gás, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio); e de origem orgânica (dicloroisocianurato de sódio).

Tempo de contato	Desinfecção da amostra com			
	Cloro gasoso (residual de cloro) $\text{mg.L}^{-1}\text{Cl}_2$	Hipoclorito de Sódio (residual de cloro) $\text{mg.L}^{-1}\text{Cl}_2$	Hipoclorito de cálcio (residual de cloro) $\text{mg.L}^{-1}\text{Cl}_2$	Dicloroisocianurato de sódio (residual de cloro) $\text{mg.L}^{-1}\text{Cl}_2$
Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02
Imediato	1,94	1,94	2,10	2,04
Após 1 hora	1,22	1,31	1,32	1,64
Após 2 horas	0,98	1,01	1,29	1,50
Após 3 horas	0,85	0,89	1,13	1,37
Após 4 horas	0,68	0,77	1,00	1,27
Após 5 horas	0,53	0,66	0,87	1,20

Fonte: TROLLI, IDE-NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA, 2002.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

COM OS DADOS OBTIDOS NA PESQUISA MONTEI/CONSTRUI GRÁFICOS (DIAGRAMAS DE DISPERSÃO) E DETERMINEI A EQUAÇÃO DA RETA AJUSTADA PARA CADA UM DOS DERIVADOS CLORADOS E DETERMINEI O COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR DE PEARSON (r) (MACEDO, 2004, 2007, 2009; 2017; 2019; 2020)



Concentração:

Cloro residual livre – $\text{mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$


Retas de ajustes:

DCIS: $Y = -0,1554X + 1,8919$ ($r = 0,8977$)

HPCC: $Y = -0,2077X + 1,8043$ ($r = 0,8007$)

HPCS: $Y = -0,2326X + 1,6781$ ($r = 0,8571$)

CGÁS: $Y = -0,2514X + 1,6619$ ($r = 0,8700$)




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Com base na EQUAÇÃO DA RETA AJUSTADA CALCULAMOS em QUANTO tempo a concentração de crl (CLORO RESIDUAL LIVRE) SERIA ZERO (0 ppm) PARA CADA UM DOS DERIVADOS CLORADOS

- CLORO GÁS (Cl₂) → no tempo de 6,6 horas**
- HIPOCLORITO DE SÓDIO (HPCS) → no tempo de 7 horas
- HIPOCLORITO DE CÁLCIO (HPCC) → no tempo de 8 horas
- DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO (DCIS) tempo de 12 horas**

→ Os resultados mostram que o derivado clorado orgânico é MUITO mais estável.
→ inclusive sua EQUAÇÃO DA RETA AJUSTADA possui um melhor coeficiente de correlação ($r \cong 90\%$).



11



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

PRAZO DE VALIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS NO BRASIL

VALIDADE DOS PRODUTOS CLORADOS INORGÂNICOS

MINISTÉRIO DA SAÚDE // AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DIRETORIA COLEGIADA
RESOLUÇÃO Nº 321, DE 28 DE NOVEMBRO DE 2019

NO BRASIL: 6 meses

VALIDADE DOS PRODUTOS CLORADOS ORGÂNICOS

NO BRASIL: 24 MESES



12



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

O TEMPO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE É FATOR QUE CONTRIBUI PARA A ESTABILIDADE DO DERIVADO CLORADO.

O TEMPO DE HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS INORGÂNICOS É MENOR QUE O TEMPO DE HIDRÓLISE DO DERIVADO CLORADO ORGÂNICO.

A CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO NaClO É 12 VEZES MAIS RÁPIDA DO QUE A DO DCIS (FERNANDES, 2009):

- meia-vida do NaClO é de 0,02s
- Meia-vida do DCIS é $\cong 0,24$ s.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

13



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

VALOR DO pH DA SOLUÇÃO 1% DOS DERIVADOS CLORADOS

Derivado-clorado	RISCO	pH-da-solução-a-1%
Hipoclorito-de-sódio	RISCO 2	11,5--12,5
Hipoclorito-de-cálcio	RISCO 1	10,5--11,5
Dicloroisocianurato-de-sódio	RISCO 1	6--8
Ácido-tricloroisocianúrico	RISCO 1	2,7-2,9

Fonte: MACEDO, 2004
apud ALBANO, 2014.

BRASIL → RESOLUÇÃO-RDC Nº 59, DE 17 DE DEZEMBRO DE 2010 Dispõe sobre os procedimentos e requisitos técnicos para a notificação e o registro de produtos saneantes e dá outras providências.

RISCO 1

II - o valor de pH na forma pura, à temperatura de 25° C (vinte e cinco graus Celsius), seja maior que 2 ou menor que 11,5.

RISCO 2

II - o valor de pH na forma pura, à temperatura de 25° C (vinte e cinco graus Celsius), seja igual ou menor que 2 ou igual ou maior que 11,5.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

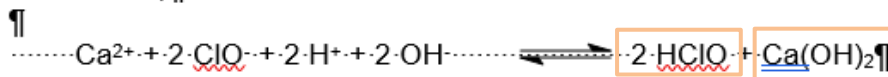
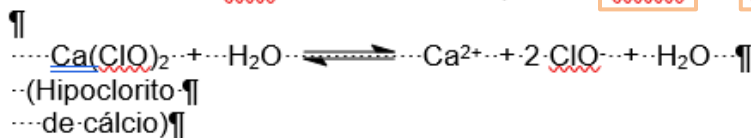
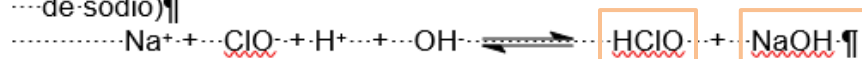
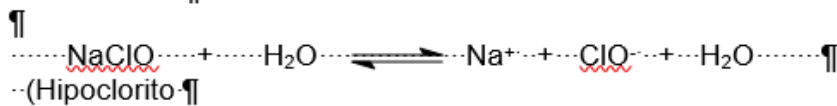
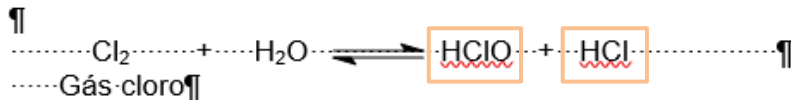
SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

14

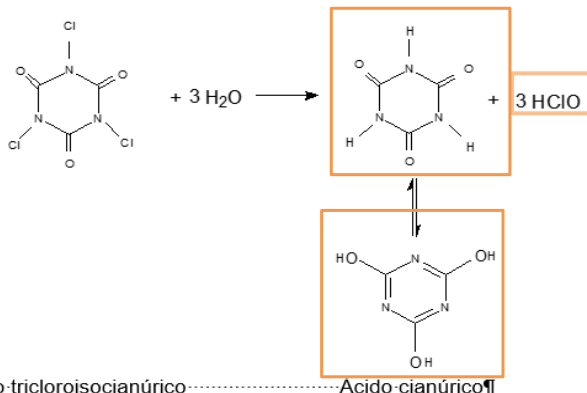
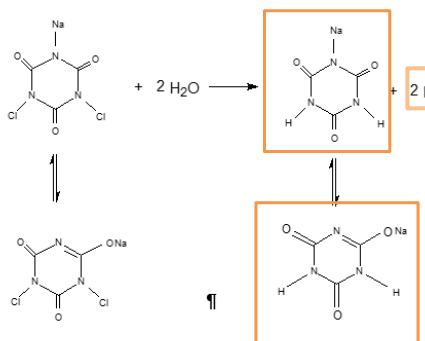
DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS INORGÂNICOS



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS



..... Dicloroisocianurato de sódio

..... cianurato de sódio

..... Ácido-tricloroisocianúrico

..... Ácido-cianúrico

A ESTABILIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS É FUNÇÃO DE EXISTIR A ISOMERIA FUNCIONAL TAUTOMERIA EM QUE OS DOIS ISÔMEROS FICAM EM EQUILÍBRIO QUÍMICO DINÂMICO.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

CLASSIFICAÇÃO DE SANEANTES QUANTO AO RISCO TOXICOLÓGICO NO BRASIL

RESOLUÇÃO ANVISA RDC Nº 59, DE 17 DE DEZEMBRO DE 2010, Dispõe sobre os procedimentos e requisitos técnicos para a notificação e o registro de produtos saneantes e dá outras providências.

Apresentem DL50 oral para ratos:

→ superior a 2000 mg/kg de peso corpóreo PRODUTOS LÍQUIDOS.

→ superior a 500 mg/kg de peso corpóreo PRODUTOS SÓLIDOS.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.



Paracelsus – 1493 a 1541

“Todas as substâncias são venenos e não existe nenhuma que não seja. O que diferencia o medicamento de um veneno é a dose.”

“ATÉ ÁGUA SE BEBERMOS DEMAIS, ACIMA DO QUE PRECISAMOS, MORREMOS AFOGADOS!!!

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

TOXICIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS INORGÂNICOS

Derivado-Clorado [¶]	Toxicidade-oral-aguda-(DL50) [¶] ratos--via-oral-mg/Kg [¶]	Toxicidade-Dérmica- (ratos): [¶]	CL50-Inalação- (ratos)-(4h) [¶]
Hipoclorito-de-sódio [¶]	8910 [¶]	RISCO 1	- [¶]
Hipoclorito-de-cálcio [¶]	850 [¶]	RISCO 1	>2.000-mg/kg [¶]

LEGISLAÇÃO: superior a 2000 mg/kg de peso corpóreo **PRODUTOS LÍQUIDOS**
superior a 500 mg/kg de peso corpóreo **PRODUTOS SÓLIDOS.**

DL50 HIPOCLORITO DE CÁLCIO (850 mg/Kg) < DL50 HIPOCLORITO DE SÓDIO (8910 mg/Kg)

HIPOCLORITO DE CÁLCIO É CONSIDERADO MAIS TÓXICO QUE O HIPOCLORITO DE SÓDIO!!

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

TOXICIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

Toxicidade-oral-e-dérmica,-LD-em-ratos-e-coelhos,-para-AC90-Plus-e-Ácido-cianúrico.[¶]

Substância [¶]	Toxicidade-oral-DL-em-ratos,-mg-/Kg [¶]	Toxicidade-Dérmica-DL-em-coelhos,-mg-/Kg [¶]
ACL-90-PLUS [¶]	600 [¶]	RISCO 1
Ácido-Cianúrico [¶]	>10000 [¶]	>7940 [¶]

ACL-90 - ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO

¶ Toxicidade-oral-aguda,-DL50,-para-ratos,-coelhos,-gatos-e-toxicidade-dérmica,-DL50,-para-coelhos,-para-o-cianurato-de-sódio.[¶]

Substância [¶]	Toxicidade-oral-aguda-com-ratos,-DL-50,-mg-/Kg [¶]	Toxicidade-oral-aguda-com-coelhos,-DL-50,-mg-/Kg [¶]	Toxicidade-oral-aguda-com-gatos,-DL-50,-mg-/Kg [¶]	Toxicidade-Dérmica-DL-50-em-coelhos,-mg-/kg [¶]
Dicloroisocianurato-de-sódio [¶]	1670 [¶]	RISCO 1	2000 [¶]	- [¶]
Cianurato-de-sódio [¶]	>7500 [¶]	>20000 [¶]	21440 [¶]	>7940 [¶]



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

**DEPOIS DE ADICIONADO NA ÁGUA O NÃO
EXISTE MAIS DERIVADO CLORADO!!**

**NO MEIO AQUOSO VAI EXISTIR SOMENTE OS
PRODUTOS DA SUA HIDRÓLISE!!**



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

21



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS



REPETINDO: DERIVADOS CLORADOS DEPOIS DE
ADICIONADOS NA ÁGUA NÃO EXISTE MAIS O PRODUTO
QUÍMICO INICIAL!!!

EQUÍLIBRIO ÁCIDO CIANÚRICO / CIANURATO



DEPENDE DO pH



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

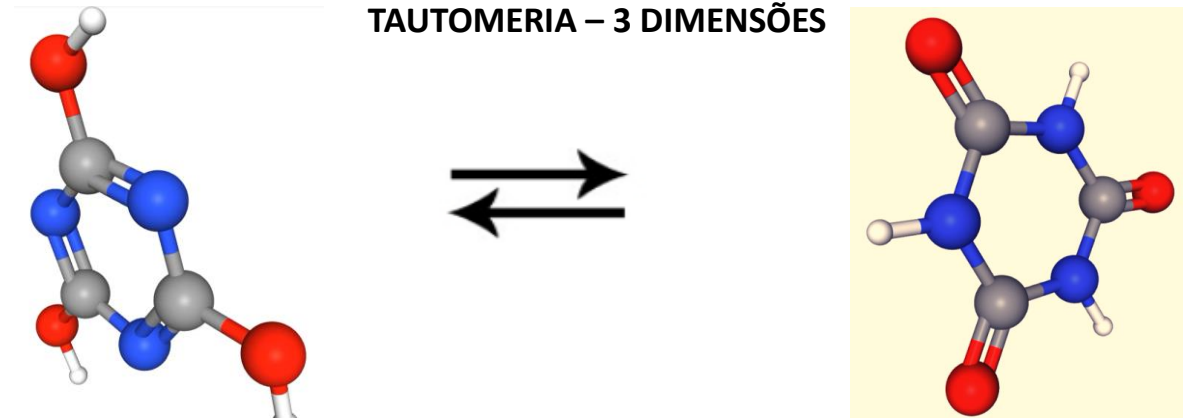
SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

22

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

FORMA ENOL - ÁCIDO CIANÚRICO **FORMA CETO - ÁCIDO ISOCIANÚRICO**
TAUTOMERIA – 3 DIMENSÕES

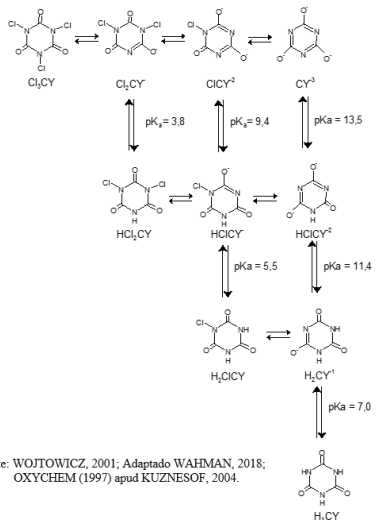


● NITROGÊNIO ● CARBONO ● OXIGÊNIO ● HIDROGÊNIO

UCCW SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

23

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.




Equilíbrio para as reações dos isocianuratos e compostos cloroisocianuratos no processo de hidrólise.

Fonte: WOJTOWICZ, 2001; Adaptado WAHMAN, 2018; OXYCHEM (1997) apud KUZNESOF, 2004.

UCCW SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

24



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

VEJAM UMA AFIRMAÇÃO QUE AINDA HOJE É MUITO UTILIZADA! OS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS SÃO INDICADOS SOMENTE PARA USO EM SITUAÇÕES DE EMERGÊNCIA!!

61st JECFA – NaDCC
CTA - *pm Kuznesof*

61st JECFA
10-19 June 2003, Rome

SODIUM DICHOROISOCYANURATE
(NaDCC – anhydrous and dihydrate)

Chemical and Technical Assessment (CTA)


First draft prepared by Paul M. Kuznesof, Ph.D.
Office of Food Additive Safety, Center for Food Safety and Applied Nutrition
U.S. Food and Drug Administration, College Park, Maryland, USA

Paul M. Kuznesof, Ph.D.

61st JECFA – NaDCC
CTA - *pm Kuznesof*

5. Functional Use

NaDCC is being evaluated by JECFA for its use as a disinfectant in drinking water. Registrations for its use in drinking water and waste water systems have been approved by the U.S. Environmental Protection Agency. The United Kingdom (United Kingdom 2000) lists NaDCC as suitable in “emergency” situations for drinking water disinfection as do a number of other countries. NaDCC is used for routine disinfection of drinking water in some Latin American countries and by military personnel of several countries for disinfection of drinking water in the field.




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

25




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

61st JECFA – NaDCC 19 June 2003 CTA – *pm Kuznesof* 5. Functional Use [Pag.6 - FAO (2004)]

NaDCC is being evaluated by JECFA for its use as a disinfectant in drinking water. Registrations for its use in drinking water and waste water systems have been approved by the U.S. Environmental Protection Agency. The United Kingdom (United Kingdom 2000) lists NaDCC as suitable in “emergency” situations for drinking water disinfection as do a number of other countries. NaDCC is used for routine disinfection of drinking water in some Latin American countries and by military personnel of several countries for disinfection of drinking water in the field.

O NaDCC está sendo avaliado pelo JECFA quanto ao seu uso como desinfetante na água potável. Inscrições para seu uso em água potável e sistemas de águas residuais foram aprovados pela Proteção Ambiental dos EUA Agência. **O Reino Unido (Reino Unido 2000) lista NaDCC como adequado em situações de "emergência" para a desinfecção da água potável,** assim como vários outros países. NaDCC é usado para desinfecção de rotina de água potável em alguns países da América Latina e por militares de vários países para desinfecção de água potável no campo.

In 2002, the WHO requested another review of the use of NaDCC as a disinfectant for drinking water. This review was conducted by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). JECFA is an international expert scientific committee, administered jointly by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and the WHO.
[<http://chlorun.com/docs/WHO.pdf>]



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

26



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

EVALUATION OF CERTAIN FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS

Sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives / World Health Organization / Geneva 2004

6. Disinfectant for drinking-water

6.1 Sodium dichloroisocyanurate

The NOEL for sodium cyanurate derived from the 2-year study in rats was 154 mg/kg of body weight per day, equivalent to 220mg anhydrous NaDCC/kg of body weight per day. With the application of an uncertainty factor of 100, a tolerable daily intake (TDI) of 0 – 2.0 mg anhydrous NaDCC/kg of body weight per day was determined by the **Committee for intake from drinking-water treated with NaDCC for the purpose of disinfection.**

Sodium Dichloroisocyanurate in Drinking-water - (WHO, 2007)

The TDI determined by JECFA (WHO, 2004) was 0–2.0 mg/kg of body weight as dichloroisocyanuric acid. This was derived from a long-term study on sodium cyanurate in rats for which the NOEL was 154 mg/kg of body weight per day (equivalent to 220 mg/kg of body weight per day as anhydrous NaDCC) using an uncertainty factor of 100. **The guideline value for NaDCC for use in drinking-water would be 50 mg/l (rounded value), assuming that a 60-kg adult drinks 2 litres of water and allowing 80% of the TDI (using the unrounded value of 2.2 mg/kg of body weight for anhydrous NaDCC) to come from drinking-water**

... O valor de referência para NaDCC para uso em água potável seria de 50 mg / l (valor arredondado), assumindo que um adulto de 60 kg bebe 2 litros de água e permitindo 80% do TDI (usando o valor não arredondado de 2,2 mg / kg de peso corporal para NaDCC anidro) para vir de água potável...



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

27



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

➔ OS DOIS PRÓXIMOS SLIDE'S TRAZEM INFORMAÇÕES QUÍMICAS SOBRE A RELAÇÃO ÁCIDO CIANÚRICO E DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS.

➔ ESSAS INFORMAÇÕES SERÃO REFERÊNCIAS PARA OS CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS QUE SERÃO APRESENTADOS POSTERIORMENTE.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

28



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

RELAÇÃO DERIVADO CLORADO ORGÂNICO E ÁCIDO CIANÚRICO (ACI) INFORMAÇÕES QUÍMICAS COMPLEMENTARES SOBRE DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

A tabela a seguir, para servir como referência, o TOTCy (ácido cianúrico) adicionado como ácido cianúrico para cada 1 mg/L dos três produtos químicos orgânicos aprovados para uso em água potável, assumindo 100% de pureza química.

DERIVADO ORGÂNICO	Massa molecular (g/mol)	CLORO RESIDUAL (%)	Adição total de ácido cianúrico (TOTCy) como ácido cianúrico (mg ACI/ L) para cada mg / L de produto químico orgânico adicionado
Ácido cianúrico (ACI)	129,07	-	1,000
Dicloroisocianurato de sódio anidro (DCIS) ($\text{NaC}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$)	219,95	65	0,587
Dicloroisocianurato de sódio di-hidratado (DCISH) ($\text{NaC}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	255,98	55	0,504
Ácido tricloroisocianúrico (ATI) ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$)	232,41	92	0,555

Fonte: USEPA, 2017;
WAHMAN, 2018.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

29



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

A CONSTANTE DE IONIZAÇÃO (K_a) DO ÁCIDO CIANÚRICO

- Era um valor difícil de ser obtido, em função da interferência da temperatura e do pH do meio aquoso e do mecanismo dinâmico da tautomeria.
- Uma pesquisa ficou disponível para o público no PMC (PubMed Central) (PMC) vinculada ao OSTP (Office of Science and Technology Policy) da USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) **SOMENTE A PARTIR DE 01 DE JANEIRO 2019.**
- Considera-se o primeiro passo para estender o modelo da química da água potável em temperaturas relevantes, foi a determinação da primeira constante de ionização ácida ($K_a = K_6$) para ácido cianúrico (H_3Cy) e seu primeiro produto de ionização (H_2Cy^-).

→ A pesquisa de WAHMAN (2018), nas temperaturas de 5 a 35°C, determinou o valor do K_6 (K_a), pela primeira vez usando técnicas espectrofotométricas.

WAHMAN, D. G. First Acid Ionization Constant of the Drinking Water Relevant Chemical Cyanuric Acid from 5 to 35 °C. *Environmental Science* (Cambridge). v.4. n.10. pp.1522–1530. 2018.




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

30



Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Estimativas da primeira constante de ionização do ácido do ácido cianúrico (K_6) e parâmetros associados (5 a 35°C).

OBS.: WAHMAN (2018) - Valores determinados na pesquisa, **salvo indicação em contrário.**

Temperatura (°C)	$pK_a \pm 95\%$ (Intervalo de confiança)	K_a
5	$7,39 \pm 0,019$	$4,0738027 \times 10^{-8}$
10	$7,28 \pm 0,014$	$5,2480746 \times 10^{-8}$
15	$7,17 \pm 0,011$	$6,7608297 \times 10^{-8}$
20	$7,07 \pm 0,010$	$8,5113803 \times 10^{-8}$
25	$6,97 \pm 0,012$	$1,0715193 \times 10^{-7}$
25 ^a	$6,94 \pm 0,013^a$	$1,1481536 \times 10^{-7}$
30	$6,87 \pm 0,015$	$1,3489628 \times 10^{-7}$
35	$6,78 \pm 0,019$	$1,6596869 \times 10^{-7}$

EPA Public Access

Author manuscript
Environ Sci (Camb). Author manuscript, available in PMC 2019 January 01.


About author manuscripts | Submit a manuscript

Published in final edited form as:
Environ Sci (Camb). 2018; 4(10): 1522–1530. doi:10.1039/C8EW00431E.

First Acid Ionization Constant of the Drinking Water Relevant Chemical Cyanuric Acid from 5 to 35 °C

David G. Wahman, Ph.D., P.E.^{*}

^aO'BRIEN, J. E.; MORRIS, J. C.; BUTLER, J. N. in *Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution*. Michigan: Ed. RUBIN, A. J., Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. ch. Chapter 14. pp.333–358. 1974.



UCCW


SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

31



Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

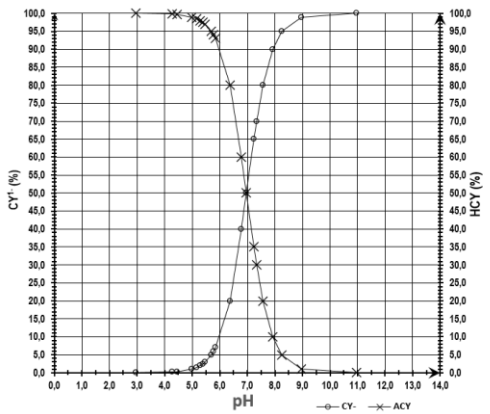
DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

OBS.: NOS EXEMPLOS A SEGUIR OS CÁLCULOS NESSE CASO CONSIDERAM O $pK_a = 6,97$.


pH	CY-	ACY
10,97	99,990	0,010
8,97	99	1
8,25	95	5
7,92	90	10
7,57	80	20
7,34	70	30
7,24	65	35
6,97	50	50
6,79	40	60
6,37	20	80
5,85	7	93
5,78	6	94
5,69	5	95
5,46	3	97
5,38	2,5	97,5
5,28	2	98
5,15	1,5	98,5
4,97	1	99
4,45	0,3	99,7
4,27	0,2	99,8
2,97	0,01	99,99

Fórmula de Henderson-Hasselbach

$K_a = 1,0715193 \times 10^{-7} \rightarrow$
 $pK_a = 6,97 (25^\circ C)$



O pH da água variando 7,57 a 7,92 nessa faixa **teríamos $\approx 85\%$ na forma dissociada (cianurato - CY)** e **$\approx 15\%$ na forma não dissociada (ácido cianúrico - ACY = HCY)** (veja gráfico), levando em consideração os pK_a 's calculados por WAHMAN (2018).



UCCW


SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

32



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

OUTRAS INFORMAÇÕES SOBRE TOXICIDADE DE DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

➔ LANÇARAM NO MERCADO 4 (QUATRO) FAKE-NEWS SOBRE DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS, NAS ÁREAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL E DE ÁGUAS DE PISCINAS, SEM NENHUMA FUNDAMENTAÇÃO CIENTÍFICA COM INTUITO APENAS DE DIFICULTAR A VENDA DESSAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS.


➔ NA PALESTRA VOU CITAR 2 (DOIS) FAKE-NEWS, QUE VINCULADOS A UTILIZAÇÃO NA ÁREA DE SANEAMENTO BÁSICO, POIS GASTARIA UM TEMPO DE OUTRA PALESTRA PARA EXPLICAR TODOS.

1- FAKE NEWS: A afirmação da liberação de cianeto nas águas quando da utilização dos derivados clorados orgânicos (1997).

2- **FAKE NEWS:** A afirmação de que os produtos resultantes da hidrólise dos clorados orgânicos, O ÁCIDO CIANÚRICO E O ÍON CIANURATO SÃO TÓXICOS (2003).

3- FAKE NEWS: A afirmação da existência de resíduos de melamina na água quando na utilização dos derivados clorados orgânicos como o dicloroisocianurato de sódio (DCIS) em processo de desinfecção (2009).

4- FAKE NEWS: A afirmação de que o uso dos derivados clorados orgânicos no processo de desinfecção, em meio aquoso, libera GRANDE QUANTIDADE DE ÁCIDO CIANÚRICO QUE IMPEDE O PROCESSO DE DESINFECÇÃO, provoca a superestabilização, "Chlorine Lock" (2000-2001).




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

33




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Outras informações sobre toxicidade de derivados clorados orgânicos

FAKE NEWS: A afirmação de que os produtos resultantes da hidrólise dos clorados orgânicos (DICS, ATIC) o ácido cianúrico e o íon cianurato são tóxicos!!!

➔ Foi lançada a informação para o mercado, que os produtos resultantes da hidrólise decomposição dos clorados orgânicos na água, eram altamente tóxicos.

➔ Os produtos resultantes da hidrólise são o ácido hipocloroso (responsável pela desinfecção) e o ácido cianúrico e cianurato, que se mantêm em equilíbrio em em função do pH do meio.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

34



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

NSF (National Sanitation Foundation) / USA

DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO e o ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO foram **“Certificados”** para serem utilizados em tratamento químico de água para abastecimento público, em 2002, pela NSF (National Sanitation Foundation) dos Estados Unidos.

→ Ácido tricloroisocianúrico, em julho de 2001, recebeu o registro na EPA (Environmental Protection Agency) para desinfecção de água potável (NSF, 2018; OXYCHEM, 2001; USEPA, 2002).

25/05/2020

Listing Category Search Page | NSF International



The Public Health and Safety Organization

NSF Product and Service Listings

NSF/ANSI/CAN 60
Drinking Water Treatment Chemicals - Health Effects

LINK PARA DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO

<http://info.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?ChemicalName=Sodium+Dichloroisocyanurate&>

LINK PARA ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO

<http://info.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?ChemicalName=Trichloroisocyanuric+Acid&>



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

35



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

QUALQUER PESSOA QUE PRÁTICA NATAÇÃO OU SIMPLEMENTE FREQUENTA UMA PISCINA PARA O LAZER APÓS ENTRAR NA ÁGUA ACABA INGERINDO CERTA QUANTIDADE DE ÁGUA!!

Na pesquisa de DUFOUR, BEHYMER, CANTÚ, MAGNUSON, WYMER (2017) a população de estudo foi 549 participantes, As conclusões indicaram que os nadadores **fizeram a ingestão de cerca de 32 mL por hora (média aritmética)** e que as crianças engoliram cerca de **quatro vezes** mais água do que os adultos durante as atividades de natação, correspondendo também, em média, **128 mL de água da piscina**.



COMO SE FAZ A DETERMINAÇÃO DE ÁGUA INGERIDA NAS ATIVIDADES DE NATAÇÃO??

PELO TEOR DE ÁCIDO CIANÚRICO NA URINA DO INDIVÍDUO APÓS 24 HORAS.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

36



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

→ A PESQUISA DE ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER (1982) realizou uma série de experimentos para mostrar que o ácido cianúrico poderia ser usado para medir a ingestão de água pelos nadadores (SUPPES, 2013).

→ Na pesquisa, dois nadadores voluntários beberam água contendo uma quantidade conhecida de ácido cianúrico. Conseguiu-se determinar que mais de 98% de ácido cianúrico ingerido poderia ser recuperado em amostras de urina em 24 horas (ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER, 1982; SUPPES, 2013).

→ outros cinco voluntários que nadaram em uma piscina cuja água foi tratada com DCIS (dicloroisocianurato de sódio), o acumulado de ácido cianúrico foi completamente excretado em cerca de 20 horas (ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER, 1982; SUPPES, 2013).

→ Além disso, a absorção dérmica do ácido cianúrico mostrou ser insignificante em cinco nadadores que se molharam na água da piscina por 2 horas (ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER, 1982; SUPPES, 2013).



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

37



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

A pesquisa de DUFOUR, BEHYMER, CANTÚ, MAGNUSON, WYMER (2017) afirma que o ácido cianúrico é considerado um "biomarcador", que por sua vez, sendo ingerido junto com a água da piscina, passa pelo corpo para dentro da urina de forma inalterada, confirmando que não é metabolizado.

COMO UMA SUBSTÂNCIA QUE NÃO É METABOLIZADA NO ORGANISMO É TÓXICA???

Segundo RAKESTRAW, NELSON, FLANERY, PABST, GREGOS, PLUMRIDGE, VATTIMO (2004), muitos estudos de toxicidade abrangentes foram realizados utilizando protocolos de teste e laboratórios sancionados pela USEPA.

Os resultados dos estudos são resumidos por HAMMOND, BARBEE, INOUE, et al (1986) e demonstraram claramente que o ácido cianúrico: é estável, não se acumula no organismo, é excretado pela urina em 24 hs.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

38



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Para complementar o raciocínio

INDICA A (Organisation for Economic Co-operation and Development) OECD (1999) apud WHO (2008) QUE NÃO EXISTE NENHUM RISCO a ingestão de 150 mg de ácido cianúrico/Kg/dia]

UM INDÍVIDUO INGERE 2 L DE ÁGUA/dia, a água tem 1 mg CRL/L, foi tratada com DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO (DCIS) ANIDRO (63%), preciso de 1,6 mg de DCIS 63% (= $1,6 \times 0,63 = 1,008$ mg CRL/L). A ingestão diária de DCIS em 2 L de água é de 3,2 mg, com essa massa ele ingere também ácido cianúrico (CYA) ($3,2 \text{ mg} \times 0,587$) aproximadamente $1,88 \cong 1,9$ mg/dia (KUZNESOF, 2004; Adaptado CROSSLEY, PETERSEN, BAINES, 2009)

Vamos considerar uma criança de 3 kg poderia ingerir por dia 450 mg CYA/dia e uma criança de 10 kg poderia ingerir 1500 mg CYA/dia, sem nenhum risco a sua saúde.

VAMOS SUPOR QUE A CRIANÇA VÁ BEBER 2 LITROS DE ÁGUA POR DIA!!



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

39



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Supondo que uma criança vá beber 2 L de água em um dia, ela estaria ingerindo $1,878 \cong 1,9$ mg de ácido cianúrico. Mas, em pH 7,57 a 7,92 nessa faixa teríamos $\cong 15\%$ na forma não dissociada (ácido cianúrico), o ácido cianúrico não estaria na forma ionizada. Logo, existe a ingestão de 0,285 mg de CYA/2 L de água em um dia, ou 0,1425 mg de CYA/L.

Considerando uma criança com 3 Kg, a ingestão de CYA por dia sem risco de qualquer efeito adverso poderia alcançar 450 mg CYA/dia [OECD (1999) apud WHO, 2008].

Facilmente calcula-se que, o volume de água para alcançar essa massa de CYA, ela terá que ingerir $[(450 \text{ mg CYA/dia}) / (0,1425 \text{ mg CYA/L})]$, que corresponde a:

3.157 L DE ÁGUA POR DIA / CRIANÇA COM MASSA DE 3 Kg.

OBS.: O VOLUME DE ÁGUA A SER INGERIDO PARA SE INTOXICAR VAI DEPENDER DO K_a (K_6) DO ÁCIDO CIANÚRICO CONSIDERADO NOS CÁLCULOS, NESSE CASO, CONSIDEREI O $pK_a = 6,97$, DA TEMPERATURA E DO pH MEIO AQUOSO (NESSE EXEMPLO: 25°C ; 7,57-7,92).



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

40



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

4- FAKE NEWS: A afirmação de que o uso dos derivados clorados orgânicos no processo de desinfecção, em meio aquoso, libera GRANDE QUANTIDADE DE ÁCIDO CIANÚRICO QUE IMPEDE O PROCESSO DE DESINFECÇÃO, provoca a superestabilização, "Chlorine Lock" (2000-2001).

NORMA
BRASILEIRA


ABNT NBR
16570

FAKE-NEWS

Segunda edição
28.02.2019

Isocianuratos clorados — Aplicação em saneamento básico — Especificação técnica, amostragem, métodos de ensaio e requisitos

Chlorinated isocyanurates — Drinking water and wastewater treatment purposes — Specification, sampling, analytical methods and requirements




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

41




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

QUADRO-5- Valor indicado para a concentração de ACY, por instituições/organizações e épocas diferentes.¶

Organização / Instituição¶	Valor máximo indicado (mg·ACY/L) (ppm)¶
CDC¶	100 (CDC, 2006)¶
WHO¶	100 (WHO, 2006)¶
"Ten-State" Standard¶	100 (GREAT LAKES, 1996)¶

CDC--Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services.¶
 WHO--World Health Organization¶
 GREAT LAKES: Upper Mississippi River Board of State and Provincial Public Health and Environmental Managers, Illinois, Indiana, Iowa, Michigan, Minnesota, Missouri, New York, Ohio, Ontario, Pennsylvania, Wisconsin.¶
 Fonte: ANSI/APSP, 2009, 2018; APSP, 2014.¶



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

42

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019)

- Página 2
- **Níveis de ácido cianúrico acima de 200 mg/L** *provocam uma situação conhecida como "bloqueio de cloro". A medida que o nível de ácido cianúrico aumenta, as propriedades desinfetantes e oxidantes do cloro livre tornam-se progressivamente reduzidas. Esta condição pode ocorrer na **desinfecção de água de reuso, no reuso indireto, nos processos de recloração e em valores de pH inferiores a 4**, quando então o nível de ácido cianúrico deve ser monitorado, para reavaliação do processo de desinfecção.*

ABNT NBR 16570:2019

Bibliografia

[1] *World Health Organization (WHO) Guidelines for Safe Recreational Water Environments Swimming Pools and Similar Environments. Volume 2. 2006.*

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

A seguir transcrevo as informações fornecidas pelas referências, que correlacionam a superestabilização com uma falsa informação (Fake-News) da indústria.

"Chlorine Lock, a term given to a condition once thought to be produced from high cyanuric-acid levels tying up free available chlorine, has been proven false by the industry. Generally, high cyanuric-acid levels of 400 ppm or higher are associated with excessive Total Dissolve Solids (TDS) or combined chlorine or chloramines and not Chlorine Lock."

Fonte: POOLANDSPA, 2020; POOLPLAZA, 2018; NITT (2018).



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

Considerando a “constante de dissociação” do ácido cianúrico com valor de 1.0715193×10^{-7} (25°C, $pK_a = 6,97 \pm 0,012$)

→ No pH 7,57 teremos **80 mg na forma de cianurato** e **20 mg na forma de ácido cianúrico não dissociado**.

pH	CY-	ACY
10,97	99,990	0,010
8,97	99	1
8,25	95	5
7,92	90	10
7,57	80	20

100 mg AC puro ----- 20 mg/L de AC não dissociado na água
 X mg ----- 200 mg/L de AC não dissociado na água
 $X = (100 \times 200) / 20 = 1.000 \text{ mg/L de AC puro} = 1,0 \text{ g/L de AC puro}$

A sua solubilidade = 1,6-2 g/L de H₂O
 pH, solução 1% = 3,8-4,0

O resultado comprova que é necessário que se forme na água e/ou que se adicione na água **1.000 mg de ácido cianúrico puro/L (1.000 ppm) (1,0 g/L)** para que se obtenha na forma não dissociada **200 mg de ácido cianúrico. ESSA CONCENTRAÇÃO É IMPOSSÍVEL DE SER ALCANÇADA NO SANEAMENTO BÁSICO E/OU EM ÁGUAS DE PISCINAS.**



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

45



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

NORMA
BRASILEIRA

ABNT NBR
16570

Segunda edição
28.02.2019

Isocianuratos clorados — Aplicação em saneamento básico — Especificação técnica, amostragem, métodos de ensaio e requisitos

Chlorinated isocyanurates Drinking water and wastewater treatment purposes — Specification, sampling, analytical methods and requirements



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

46

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019)

- Página 2
- **Níveis de ácido cianúrico acima de 200 mg/L provocam uma situação conhecida como “bloqueio de cloro”.**
À medida que o nível de ácido cianúrico aumenta, as propriedades desinfetantes e oxidantes do cloro livre tornam-se progressivamente reduzidas. Esta condição pode ocorrer na **DESINFECÇÃO DE ÁGUA DE REUSO, NO REUSO INDIRETO, NOS PROCESSOS DE RECLORAÇÃO E EM VALORES DE pH INFERIORES A 4**, quando então o nível de ácido cianúrico deve ser monitorado, para reavaliação do processo de desinfecção.

Portaria de Consolidação nº 5 / 2017 → pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5
Piscinas → pH 7,2 a 7,8 Água de reúso → pH de 6 a 9 (USEPA, 2012; ABNT, 1997)

A indicação de valores de pH inferior a 4 serve para qual aplicação na área de saneamento básico?

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS

Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019)

- Página 2
- **Níveis de ácido cianúrico acima de 200 mg/L provocam uma situação conhecida como “bloqueio de cloro”.**
À medida que o nível de ácido cianúrico aumenta, as propriedades desinfetantes e oxidantes do cloro livre tornam-se progressivamente reduzidas.

4.1.3 Informações sobre o produto

pág.2

“Os isocianuratos clorados são compostos de cloro, que se dissociam em água para liberar o cloro livre disponível em equilíbrio com o ÁCIDO CIANÚRICO ou ISOCIANURATOS.” (grifo nosso)

O QUE DETERMINA A REFERIDA NORMA?


Anexo A (normativo) Determinação de cloro ativo

Anexo B (normativo) Determinação de pH

Anexo C (normativo) Determinação de resíduo insolúvel em água

Anexo D (normativo) Determinação de umidade por irradiação infravermelha

Porque apesar da grande preocupação com o nível de ácido cianúrico a referida norma estranhamente não apresenta/contempla A METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO CIANÚRICO?




Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Guidelines for safe recreational water environments

VOLUME 2
SWIMMING POOLS AND SIMILAR ENVIRONMENTS



World Health Organization

84 5.3.2 Characteristics of various disinfectants / 1. Chlorine-based disinfectants

High levels of cyanuric acid cause a situation known as 'chlorine lock', when even very high levels of chlorine become totally locked with the cyanuric acid (stabilizer) and unavailable as disinfectant; however, **this does not occur below cyanuric acid levels of 200 mg/l.** It means, however, that the cyanuric acid level must be monitored and controlled relative to chlorine residual, **and it is recommended that cyanurate levels should not exceed 100 mg/l.**

EXECUTIVE SUMMARY Chemical hazards xvii

Where chlorinated isocyanurates are used, **levels of cyanuric acid in pool water should NOT EXCEED 100 mg/L.**


CHAPTER 4. CHEMICAL HAZARDS 65

... Levels of cyanuric acid should be kept between 50 and 100 mg/l in order not to interfere with the release of free chlorine, and it **is recommended that levels should not exceed 100 mg/l.**

CHAPTER 5. MANAGING WATER AND AIR 95

QUALITY 5.10.2 Residual disinfectant level

If the chlorine source is chlorinated isocyanurate compounds, then the level of cyanuric acid must also be monitored and controlled; if it becomes too high (**above 100 mg/l**), **microbial conditions may become unsatisfactory, and increased freshwater dilution is required.**



UCCW

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

49



Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition.** Geneva, Switzerland: WHO - World Health Organization, 541p. **2011.**


WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality fourth edition incorporating the first addendum.** Geneva, Switzerland: WHO - World Health Organization, 541p. **2017.**

WHO. **Guidelines for safe recreational water environments. Volume 2, Swimming pools and similar environments.** Geneva: World Health Organization, 118p. 2006.

Guidelines for Drinking-water Quality

FOURTH EDITION

© World Health Organization 2011






Pág.417
12. CHEMICAL FACT SHEETS

Sodium dichloroisocyanurate


Guideline values	Sodium dichloroisocyanurate: 50 mg/L (50 000 µg/l)
	Cyanuric acid: 40 mg/L (40 000 µg/l)

Guidelines for safe recreational water environments


VOLUME 2
SWIMMING POOLS AND SIMILAR ENVIRONMENTS



WORLD HEALTH ORGANIZATION
2006



World Health Organization



UCCW


SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

50




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

TÍTULO
**Dicloroisocianurato de sódio e Ácido tricloroisocianúrico: uso na
 desinfecção da água destinada ao consumo humano e implicações para a
 saúde**

DOCUMENTO
 PTPE.016/10-16

AUTORES
 Giuliana da Fontoura Rodrigues Selmi
 Cristiana Leslie Corrêa
 Flavio Ailton Duque Zambrone

Data de conclusão: 05 de janeiro de 2016.




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

51



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.


WHO 2006 - Guidelines for safe recreational water environments VOLUME 2: SWIMMING POOLS AND SIMILAR ENVIRONMENTS Geneva: World Health Organization.

PÁG.84 ...High levels of cyanuric acid cause a situation known as 'chlorine lock', when even very high levels of chlorine become totally locked with the cyanuric acid (stabilizer) and unavailable as disinfectant; however, this does not occur below cyanuric acid levels of 200 mg/l. It means, however, that the cyanuric acid level must be monitored and controlled relative to chlorine residual, and it is recommended that cyanurate levels should not exceed 100 mg/l.

Altos níveis de ácido cianúrico causam uma situação conhecida como "**bloqueio de cloro**", quando mesmo níveis muito altos de cloro ficam totalmente bloqueados com o ácido cianúrico (estabilizador) e indisponíveis como desinfetante; **ENTRETANTO, isso não ocorre abaixo dos níveis de ácido cianúrico de 200 mg/l. SIGNIFICA, ENTRETANTO, que o nível de ácido cianúrico deve ser monitorado e controlado em relação ao cloro residual, e é recomendado que os níveis de cianurato não excedam 100 mg/l.**

SELMI, CORRÊA, ZAMBRONE, 2016 (Pág. 9 de 45) **2. COMPOSTOS ISOCIANURATOS CLORADOS** 2.1. Aspectos Gerais **CONTUDO**, isto não ocorre abaixo dos níveis de ácido cianúrico de 200 mg/L. **DESTA MANEIRA, RECOMENDA-SE** que o nível de ácido cianúrico deve ser monitorado e controlado em relação ao cloro residual (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

No documento de SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016), nota-se que o texto é idêntico a publicação de WHO (2006), como citado, é restrita para a área de piscinas e não para a área de saneamento, e estranhamente ocorre a omissão do resto da frase "É RECOMENDADO QUE OS NÍVEIS DE CIANURATO NÃO EXCEDER 100 mg/L."




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO


SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

52




DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

No documento de **SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016)**, a referência bibliográfica **CLASEN, EDMONDSON (2006)** é citada pele menos 16 vezes.



Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE @ DIRECT®
Int. J. Hyg. Environ.-Health 209 (2006) 173–181



International Journal
of Hygiene and
Environmental Health
www.elsevier.de/ijheh


Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at household level

Thomas Clasen^{a,*}, Paul Edmondson^b

^aDepartment of Infectious and Tropical Diseases, London School of Hygiene & Tropical Medicine, Keppel St., London WC1E 7HT, UK
^bMedentech, Ltd., Wexford, Ireland

Macedo, J.A.B., 1997. Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento público e indústria de alimentos. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 90pp.

Macedo, J.A.B., Barra, M.M., 2002. Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias. In: VI Simposio Italo Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental, September 1-5, 2000.




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

53



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.


Veja a interessante forma de posicionar os autores **SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016)** ao omitir **autor de algumas partes, que é citado** pela referência CLASEN, EDMONDSON (2006).

SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) Página 13 de 45
...Hipocloritos, por serem alcalinos, tendem a aumentar desvantajosamente o pH e, portanto, a dissociação de HOCl... (CLASEN, EDMONDSON, 2006).

CLASEN, EDMONDSON (2006) Pág.175
...hypochlorites, being alkaline, tend to disadvantageously increase the pH and, therefore, the dissociation of HOCl (Macedo and Barra, 2002).

SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) - Página 13 de 45
A estabilidade e a manutenção da atividade do cloro foram citadas como vantagem do dicloroisocianurato de sódio, não somente em relação ao NaOCl, mas também em relação a outros doadores de cloro livre (CLASEN, EDMONDSON, 2006).

CLASEN, EDMONDSON (2006) - Pág.175
The stability and retention of chlorine activity has been cited as na advantage of NaDCC not only over NaOCl but also over other donors of free chlorine (Macedo and Barra, 2002).



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

54

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) Página 16 de 45

Estudos indicam que o dicloroisocianurato de sódio possui vantagens quanto a menor produção de trihalometanos quando comparado ao NaOCI (CLANSEN, EDMONDSON, 2006).

CLASEN, EDMONDSON (2006) Pág.175

Investigators have found NaDCC to be advantageous to NaOCI in the production of trihalomethanes (Macedo, 1997).

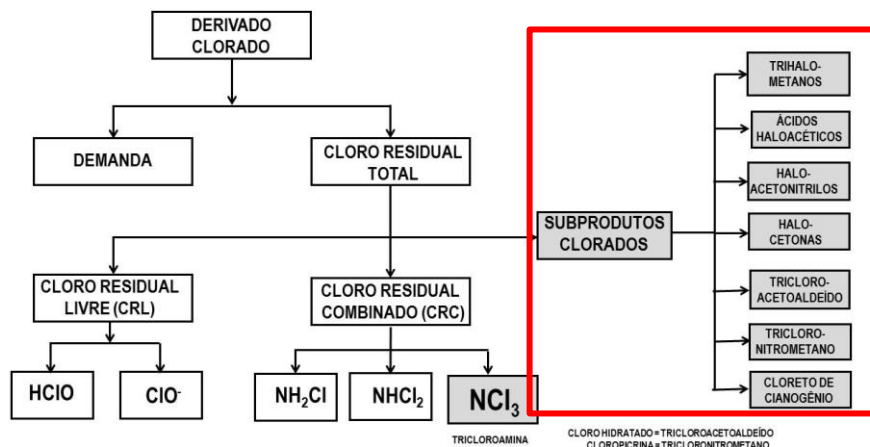
A **única conclusão** que é possível alcançar, **s.m.j.**, é que, a publicação SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016):

- **não poderia citar** a frase que os níveis de ácido cianúrico não de veriam exceder 100 mg/L!
- **não poderia citar** qualquer referência de MACEDO!
- **Não poderiam utilizar a referência** "Guidelines for Drinking-water Quality" (WHO, 2011, 2017) que se vinculam a área de saneamento, mas, indicam o valor de nível de ácido cianúrico é **40 mg/L (40.000 µg/L)**.

Qualquer uma das situações iria descaracterizar, seria contrária a indicação dos nível do ácido cianúrico em **200 mg ácido cianúrico/L**. Essa situação comprova a completa **falta de imparcialidade dos autores** para citar **SOMENTE** o valor de 200 mg/L: i) **EXCLUEM PARTE DE TEXTO de WHO (2006)**; ii) **OMITEM A CITACÃO** em publicação internacional do pesquisador **MACEDO**, as publicações desse autor comprovam de forma inquestionável que o valor indicado **para o nível de ácido cianúrico é 100 mg/L**; iii) **NÃO CONSIDERAM A PUBLICACÃO WHO (2011)** que é vinculada a **área de saneamento básico**, que indica o nível de 40 mg ACY/L.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO (ORGANOCLORADOS)



FONTE: MACEDO,
2019.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

- ➔ **A primeira pesquisa** que comparou a formação de trihalometanos (THM's) foi realizada no Brasil e PUBLICADA em 1997.
- ➔ A PESQUISA FOI REALIZADA PARA A COLETA DE DADOS PARA A MINHA TESE DE DOUTORADO (MACEDO, 1997), QUE COMPAROU **A FORMAÇÃO DE THM's ENTRE O HIPOCLORITO DE SÓDIO (NaClO) e o DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO (C₃Cl₂N₃O₃.Na).**
- ➔ OS RESULTADOS MOSTRARAM A BAIXA FORMAÇÃO DE THM's PELO DERIVADO CLORADO ORGÂNICO E ALTA ESTABILIDADE NA MANUTENÇÃO DE RESIDUAL DE CLORO LIVRE (CRL).

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Quadro 5A - Concentrações médias de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA ou IA, após desinfecção da água ETA com HPCS (hipoclorito de sódio) na pré e pós-cloração e TTHM

	Pré-cloração			Pós-cloração		
	TCM (µg.L ⁻¹)	BDCM (µg.L ⁻¹)	TTHM (µg.L ⁻¹)	TCM (µg.L ⁻¹)	BDCM (µg.L ⁻¹)	TTHM (µg.L ⁻¹)
ETA	107,93	9,59	117,52	48,97	7,70	56,67
IA	209,55	11,39	220,94	65,32	8,69	74,01

TCM = Triclorometano; BDCM = Bromodiclorometano

TTHM = Total de trihalometano

ETA = Estação de tratamento de água; IA = Indústria de alimentos - Panificadora

RESULTADOS DA TESE MACEDO (1997)

RESULTADOS DO HIPOCLORITO DE SÓDIO NA PRÉ-CLORAÇÃO E NA PÓS-CLORAÇÃO

Quadro 6A - Médias dos resultados das concentrações de TCM e BDCM nas soluções de 7,70, 140 e 210 mg CRT.L⁻¹, com DCIS, quando na ETA o processo de desinfecção utiliza HPCS na pré e pós-cloração

Solução de SS (mg-CRT.L ⁻¹)	ETA Pré-cloração		ETA Pós-cloração	
	TCM (µg.L ⁻¹)	BDM (µg.L ⁻¹)	TCM (µg.L ⁻¹)	BDM (µg.L ⁻¹)
7	229,15	11,41	62,96	16,02
70	224,76	11,45	60,89	14,11
140	210,33	11,91	55,12	24,59
210	202,81	11,75	64,37	12,16

HPCS = hipoclorito de sódio; DCIS = Dicloroisocianurato de sódio

SS = Solução sanitizante; TCM = Triclorometano; BDCM = Bromodiclorometano

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

RESULTADOS DA TESE MACEDO (1997)

RESULTADOS DO DCIS NA PÓS-CLORAÇÃO

Quadro 4A – Concentrações de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA e IA e valores obtidos para TCM e BDCM em soluções de DCIS, com água da IA, após processo de desinfecção da água da ETA com DCIS na pós-cloração

Repetição	Triclorometano [¶] (µg.L ⁻¹) [¶]			Bromodiclorometano [¶] (µg.L ⁻¹) [¶]			Dibromoclorometano [¶] (µg.L ⁻¹) [¶]			Tribromometano [¶] (µg.L ⁻¹) [¶]		
	1 [¶]	2 [¶]	3 [¶]	1 [¶]	2 [¶]	3 [¶]	1 [¶]	2 [¶]	3 [¶]	1 [¶]	2 [¶]	3 [¶]
ETA [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]
IA [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	nd [¶]	traço [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	nd [¶]
SS (mg-CRT.L ⁻¹) [¶]												
7 [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	nd [¶]	traço [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]
70 [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]
140 [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]
210 [¶]	nd [¶]	nd [¶]	nd [¶]	traço [¶]	nd [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]	traço [¶]

..... ETA = Estação de tratamento de água IA = Indústria de Alimentos – Panificadora. ¶

..... DCIS = Dicloroisocianurato de sódio SS = Solução sanitificante. ¶

PORQUE NA PESQUISA NÃO SE UTILIZOU O DCIS NA PRÉ-CLORAÇÃO?

➔ PELO BAIXO PODER DE OXIDAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, O CUSTO FICARIA MUITO ALTO.

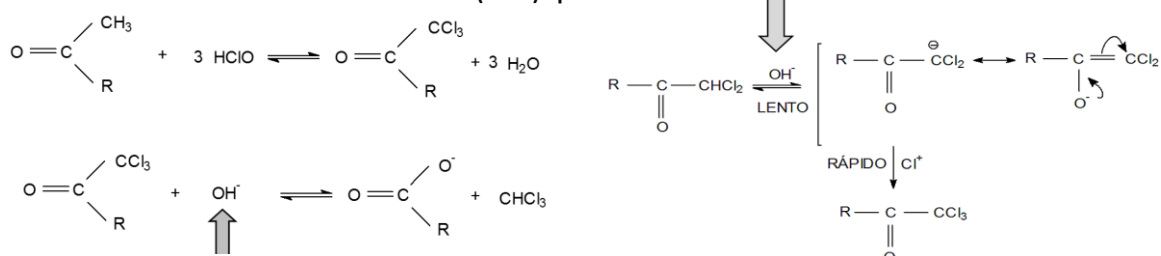
DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

PORQUE OS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS FORMAM MENOS THM'S?


OS RESULTADOS DA PESQUISA DE MACEDO (1997), MOSTRARAM QUE: A formação de THM's por derivados clorados orgânicos é insignificante se comparada com os derivados clorados inorgânicos.

- Um dos motivos dessa baixa formação é função do mecanismo das reações de formação dos THM's, reação halofórmica, reação tem a necessidade de OH⁻ (íons hidroxila) como se fosse um "catalisador".

Fonte: VAN BREMEM (1984) apud MEYER 1994



Fonte: ANDRADE, MACÊDO, 1996; MACEDO, 1997; LENZI, FAVERO, LUCHESE, 2014.



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

➔ OS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS NÃO LIBERAM OH⁻ (HIDROXILA) NO SEU PROCESSO DE HIDRÓLISE

➔ OS DERIVADOS CLORADOS INORGÂNICOS LIBERAM OH⁻ NO SEU PROCESSO DE HIDRÓLISE E POR ISSO FORMAM MUITO MAIS THM's.


$$\cdot\text{Na}^+\cdots+\cdot\text{ClO}^-\cdots+\cdot\text{H}^+\cdots+\cdot\text{OH}\cdots\rightleftharpoons\cdots\text{HClO}\cdots+\cdot\text{NaOH}\cdot\uparrow$$

$$\cdot\text{Ca}^{2+}\cdots+\cdot 2\cdot\text{ClO}^-\cdots+\cdot 2\cdot\text{H}^+\cdots+\cdot 2\cdot\text{OH}\cdots\rightleftharpoons\cdots 2\cdot\text{HClO}\cdots+\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\uparrow\uparrow$$

➔ O CLORO GÁS (Cl₂) VAI FORMAR POUCO OU MUITO THM's??

➔ O GÁS CLORO (Cl₂) EM FUNÇÃO DELE LIBERAR HCl NO PROCESSO DE HIDRÓLISE FORMA VALORES MUITO MENORES, APESAR DA SUA ALTA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO.

$$\cdot\text{Cl}_2\cdots+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdots\rightleftharpoons\cdots\text{HClO}\cdots+\cdot\text{HCl}\cdot\uparrow$$




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

61



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

➔ OUTROS MOTIVOS DA BAIXA FORMAÇÃO DE THM's PELOS DERIVADOS CLORADO ORGÂNICOS SÃO:


- A PRESENÇA DA ISOMERIA FUNCIONAL TAUTOMERIA QUE AUMENTA A SUA ESTABILIDADE
- A VELOCIDADE DO SEU PROCESSO DE HIDRÓLISE.

A CINÉTICA DE HIDRÓLISE DO NaClO É 12 VEZES MAIS RÁPIDA DO QUE A DO DCIS (FERNANDES, 2009):

➔ meia-vida do NaClO é de 0,02s ➔ meia-vida do DCIS é ≈0,24 s

A pesquisa **FELDSTEIN, RICKABAUGH, MILTNER (1984)**, foi a primeira que indicou que o ácido cianúrico, há época usado em piscinas para estabilizar o cloro, foi investigado na tentativa de controlar a formação de trihalometano (THM) na água filtrada de um rio. Na razão molar de 7,5:1 o ácido cianúrico foi aplicado junto com o **derivado clorado inorgânico indicando uma redução na formação de THM de 29%**.

FELDSTEIN, C.; RICKABAUGH, J.; MILTNER, R. Effect of cyanuric acid, a chlorine stabilizer, on trihalomethane formation. 1984 EPA/600/D-84/167 (NTIS PB84209105) 12/10/2002. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=NRML&dirEntryId=36623#:~:text=Cyanuric%20acid%2C%20used%20commonly%20in,reduce%20by%2029%20per%20cent.>. Acesso em 26 de Agosto de 2020.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

62



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

LEGISLAÇÕES BRASILEIRAS E NORMA TÉCNICA ENVOLVENDO DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

RESOLUÇÃO N° 150, DE 28 DE MAIO DE 1999 (Publicada no DOU nº 103-E, de 1º de junho de 1999)

Art. 1º - Autorizar a inclusão da substância **ÁCIDO DICLOROISOCIANÚRICO E SEUS SAIS DE SÓDIO E POTÁSSIO** no Anexo II – Item 2, como **princípio ativo autorizado para uso em formulações de produtos destinados a desinfecção de água para consumo humano**, da Portaria 152, de 26 de fevereiro de 1999, publicada no Diário Oficial da União em 1º de março de 1999.

RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC N° 14, DE 28 DE FEVEREIRO DE 2007. Aprova Regulamento Técnico para Produtos com Ação Antimicrobiana, harmonizado NO ÂMBITO DO MERCOSUL, e dá outras providências.

3.2 Desinfetante para água para consumo humano - produto destinado a destruir os germes patogênicos e manter uma barreira de **proteção em águas destinadas ao consumo humano**, obedecendo os padrões referentes a níveis de metais pesados, componentes orgânicos e outras impurezas que comprometam a saúde da população conforme normas vigentes de cada Estado Parte. **Poderão ser utilizados como princípios ativos substâncias orgânicas e inorgânicas liberadoras de cloro ativo.**



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

63



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

NORMA
BRASILEIRA

**ABNT NBR
15784**

Primeira edição
09.12.2009

Válida a partir de
09.01.2010

ABNT NBR 15784:2009

Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano — Efeitos a saúde — Requisitos

Drinking water treatment chemicals – Health effects – Requirements

Tabela 3 — Produtos destinados a desinfecção e oxidação

Dicloro isocianurato de sódio	Dicloro-s-Triazina Triona de sódio	Desinfecção, oxidação	NaCl ₂ (NCO) ₂ (2893 78 9)	220,0	e	Metais ^b , VOC ^d , bromato
Dióxido de cloro	—	Desinfecção, oxidação	ClO ₂	67,5	e	Metais ^b , VOC ^d
Ácido tricloroisocianúrico	Tricloro-s-triazina Triona de sódio	Desinfecção, oxidação	Cl ₃ (NCO) ₃ (87 90 1)	232,0	e	Metais ^b , VOC ^d , bromato

➔ **EXISTEM INÚMERAS PESQUISAS ENVOLVENDO OS THM's SERÁ APRESENTADO APENAS ALGUMAS DESSAS PESQUISAS PARA NÃO ESTENDER EM EXCESSO O TEMPO DA PALESTRA.**



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

64



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Os fatores que influenciam/afetam a formação de THM4 (trihalometanos) e HAA5 (Ácidos Haloacéticos) são (Adaptado WU, 2015; Adaptado MACEDO, 1997):

- a- O tipo de derivado clorado inorgânico ou orgânico
- b- A dosagem do derivado clorado
- c- O tempo de contato
- d- A temperatura da água
- e- O pH
- f- O efeito da concentração de brometo e iodeto
- g- O efeito do tipo e do nível de concentração dos precursores
- h- O uso de derivados clorados como oxidantes na pré-cloração para oxidação de matéria orgânica



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

65



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

A pesquisa realizada por TROLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTÁ, 2002, teste de bancada:

→ Os derivados clorados COM CARACTERÍSTICAS ALCALINAS, o HIPOCLORITO DE SÓDIO E CÁLCIO, formam níveis **maiores em 51% e 46% de THM's**, quando comparados com o dicloroisocianurato de sódio (DCIS). Essa pesquisa novamente confirma que o pH é um fator limitante na formação de THM's.

→ O GÁS CLORO, apesar de ser um forte agente oxidante à matéria orgânica e com menor estabilidade, em função da sua característica de formar soluções ácidas, nesse teste de bancada, não apresentou diferença significativa do DCIS na formação de THM.

Desinfetante	1ª. Repetição (média de 2 valores) (µg / L)	2ª. Repetição (média de 2 valores) (µg / L)	Média
Hipoclorito de sódio	42,12	22,79	32,46
Hipoclorito de cálcio	37,70	24,97	31,34
Dicloroisocianurato de sódio	26,08	16,81	21,45
Cloro gás	26,09	14,39	20,24



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

66

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

¶
QUADRO-184- Resultado das análises de trihalometanos na ETA Poço Dantas de 2000 a 2004. ¶

Data-da-Coleta [¶]	THM's-(ug/L) [¶]	Data-da-Coleta [¶]	THM's-(ug/L) [¶]
17/05/2000 [¶]	15,9 [¶]	02/2002 [¶]	20,4 [¶]
06/07/2000 [¶]	22,3 [¶]	03/2002 [¶]	ND [¶]
17/08/2000 [¶]	ND [¶]	04/2002 [¶]	11,7 [¶]
21/09/2000 [¶]	ND [¶]	05/2002 [¶]	TRAÇOS [¶]
16/10/2000 [¶]	ND [¶]	06/2002 [¶]	TRAÇOS [¶]
16/11/2000 [¶]	ND [¶]	08/2002 [¶]	ND [¶]
14/12/2000 [¶]	19,6 [¶]	11/2002 [¶]	12,90 [¶]
11/01/2001 [¶]	ND [¶]	04/2003 [¶]	ND [¶]
15/03/2001 [¶]	ND [¶]	07/2003 [¶]	ND [¶]
18/04/2001 [¶]	ND [¶]	10/2003 [¶]	ND [¶]
18/05/2001 [¶]	ND [¶]	01/2004 [¶]	ND [¶]
12/06/2001 [¶]	ND [¶]	04/2004 [¶]	15,50 [¶]
06/07/2001 [¶]	ND [¶]	¶	¶
16/08/2001 [¶]	44 [¶]	¶	¶
13/09/2001 [¶]	41,6 [¶]	¶	¶

A EMPRESA DE SANEAMENTO DA CIDADE DE JUIZ DE FORA/MG ONDE SE COLETOU OS DADOS PARA A PEQUISA DE MACEDO (1997), FEZ NOVAS ANÁLISES DE 2001 A 2004, ENCONTRANDO RESULTADOS SEMELHANTES AOS OBTIDOS PARA OS NÍVEIS DE THM's COM A UTILIZAÇÃO DO DCIS EM 1997.

Local da coleta: Caixa de partida da ETA ¶

Meses: 10, 11, 12/2001; 01, 07, 10, 12/2002 e 01/2003 a ETA estava em processo de manutenção. ug.L⁻¹: microgramas por litro. ¶

Fonte: CESAMA, 2002, CESAMA, 2004. ¶

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.


PESQUISA PUBLICADA EM 2003 COM ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO UTILIZADO COM
CONCENTRAÇÃO DE 10 mg CRL/L e 20 mg CRL/L

¶
QUADRO-1- Resultados obtidos na formação de clorofórmio (THM) (µg/L) por cromatografia gasosa por substância húmica oxidada por cloro (ácido tricloroisocianúrico - ATIC) em água de cor 100 µC, a 25°C, com cloro (ATIC) e permanganato de potássio (KMnO₄) em função do tempo. ¶

Tempo de contato [¶] (h) [¶]	Dosagem de ATIC [¶] 10 mg/L [¶]	Dosagem de ATIC [¶] 20 mg/L [¶]	Pré-oxidação [¶] Dosagem de KMnO ₄ 3,5 mg/L [¶]
0,5 [¶]	<5 [¶]	<5 [¶]	<5 [¶]
2 [¶]	7,88 [¶]	12,40 [¶]	<5 [¶]
6 [¶]	15,63 [¶]	16,61 [¶]	<5 [¶]
12 [¶]	17,09 [¶]	17,36 [¶]	<5 [¶]
24 [¶]	18,75 [¶]	18,08 [¶]	<5 [¶]
30 [¶]	16,65 [¶]	25,58 [¶]	<5 [¶]
42 [¶]	15,89 [¶]	23,59 [¶]	<5 [¶]
120 [¶]	36 [¶]	43,60 [¶]	<5 [¶]


¶
Padrão misto de calibração de 100 µg/L – valor obtido 107 µg/L ¶

Fonte: Adaptado PASCHOALATO, DI-BERNADO, FERREIRA, SOARES, LATANZE, et al., 2003. ¶



Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Int. J. Hyg. Environ.-Health 209 (2006) 173–181

International Journal
of Hygiene and
Environmental Health

www.elsevier.de/ijheh

2006


Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level

Thomas Clasen^{a,*}, Paul Edmondson^b


^aDepartment of Infectious and Tropical Diseases, London School of Hygiene & Tropical Medicine, Keppel St., London WC1E 7HT, UK
^bMedentech, Ltd., Wexford, Ireland

Macedo, J.A.B., 1997. Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento público e indústria de alimentos. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)—Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 90pp.

Macedo, J.A.B., Barra, M.M., 2002. Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias. In: VI Simposio Italo Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental, September 1–5, 2000.



https://sites.unicef.org/cholera/Annexes/Supporting_Resources/Annex_9/Clasen-NaDCC2.pdf




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

69




Jorge Macedo.D.Sc.
Química Tecnológica

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

doi:10.1016/j.ijheh.2005.11.004 x +

sites.unicef.org/cholera/Annexes/Supporting_Resources/Annex_9/Clasen-NaDCC2.pdf

doi:10.1016/j.ijheh.2005.11.004 1 / 9



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Int. J. Hyg. Environ.-Health 209 (2006) 173–181

International Journal
of Hygiene and
Environmental Health


www.elsevier.de/ijheh

Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level

Thomas Clasen^{a,*}, Paul Edmondson^b

^aDepartment of Infectious and Tropical Diseases, London School of Hygiene & Tropical Medicine, Keppel St., London WC1E 7HT, UK
^bMedentech, Ltd., Wexford, Ireland

Received 13 June 2005; received in revised form 17 November 2005; accepted 17 November 2005




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

70



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

2009

LIMA VIANA DE GODOY FERNANDES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS HALOGENADOS EM
ÁGUAS FLUVIAIS TRATADAS COM DICLOROISOCIANURATO E
HIPOCLORITO DE SÓDIO PARA CONTROLE DO MEXILHÃO
DOURADO (*Limnoperna fortunei*)

NITERÓI
2009

7.3.2 - Estudo da formação de sub-produtos da cloração

Pág.67 7.3.2.1 - Quantidade e distribuição dos sub-produtos de cloração


Em geral o DCIS produziu menores teores de sub-produtos clorados. Nas

Pág. 71

É importante lembrar que, nos tempos de cloração de 24 e 48 h com 5 mg/L cloro livre de NaClO, no cromatograma os picos referentes a TCP ultrapassaram o limite máximo detectável pelo aparelho na sensibilidade usada e, por essa razão, não foram quantificados.

Pág. 78

Pode-se afirmar, pelos resultados obtidos neste trabalho, que o uso do DCIS, em todos os experimentos, resultou numa cloração mais controlada da matéria orgânica presente.




SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

71



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.


Pág. 88 5. Após cloração da água bruta de Itaipu com DCIS e NaClO, observou-se que, em geral, o DCIS produziu menores teores de sub-produtos clorados.

8 – CONCLUSÕES

Pág. 89

.... Por outro lado, COMO O NACIO GEROU MAIORES QUANTIDADES DE THMS DO QUE O DCIS, sugere-se a existência nas águas naturais de outros precursores, além da metil-cetona, considerada no modelo clássico de “reação do halofórmio”.

Pode-se afirmar, pelos resultados obtidos neste trabalho, QUE O USO DO DCIS, EM TODOS OS EXPERIMENTOS, RESULTOU NUMA CLORAÇÃO MAIS CONTROLADA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

72

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Am. J Trop Med Hyg, 83(1), 2010, pp. 135-143
doi:10.4269/ajtmh.2010.09-0433
Copyright © 2010 by The American Society of Tropical Medicine and Hygiene

2010

Disinfection By-Product Formation and Mitigation Strategies in Point-of-Use Chlorination with Sodium Dichloroisocyanurate in Tanzania

Daniele S. Lantagne,* Fred Cardinali, and Ben C. Blount

Enteric Diseases Epidemiology Branch, and Division of Laboratory Sciences, National Center for Environmental Health,
Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, Georgia

Abstract. Almost a billion persons lack access to improved drinking water, and diarrheal diseases cause an estimated 1.87 million deaths per year. Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets are widely recommended for household water treatment to reduce diarrhea. Because NaDCC is directly added to untreated water sources, concerns have been raised about the potential health impact of disinfection by-products. This study investigated trihalomethane (THM) production in water from six sources used for drinking (0.6–888.5 nephelometric turbidity units) near Arusha, Tanzania. No sample collected at 1, 8, and 24 hours after NaDCC addition exceeded the World Health Organization guideline values for either individual or total THMs. Ceramic filtration, sand filtration, cloth filtration, and settling and decanting were not effective mitigation strategies to reduce THM formation. Chlorine residual and THM formation were not significantly different in NaDCC and sodium hypochlorite treatment. Household chlorination of turbid and non-turbid waters did not create THM concentrations that exceeded health risk guidelines.

22. Baylac P, Sere O, Wanegue C, Luigi R, 1996. *Comparaison du Pouvoir Desinfectant de la Chloramie T et du Dichloroisocyanurate de Sodium sur une Eau de Riviere.* Saint-Cloud Cedex, France: Laboratoire Central, Departement de Microbiologie Alimentaire, Ministere de la Defense.
23. Macêdo J, Andrade N, Chaves J, Araújo J, Silva M, Jardim C, 2002. *Formação de Trihalometanos em Soluções Sanificantes Utilizadas no Processo de Desinfecção de Indústrias de Alimentação.* Paraná, Brazil: Sanepar.
24. Lantagne D, 2008. Sodium hypochlorite dosage for household and emergency water treatment. *J Am Water Works Assoc* 100: 106–119.

73

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

OUTRA PESQUISA FEZ COMPARAÇÃO DE RESULTADOS NA FORMAÇÃO DE THM'S MOSTRA SEMELHANÇA COM OS VALORES OBTIDOS POR MACEDO (1997).

III
Quadro 185-- Resultados da formação de THM's quando da utilização de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e DCIS-
(Dicloroisocianurato de sódio). ¶

¶ Dosagem de clorados (mg/L)¶	Formação de THM (µg.L ⁻¹)¶		¶ Diferença de formação de THM em % entre os derivados clorados¶
	Ca(ClO) ₂ ¶ (µg.L ⁻¹)¶	DCIS¶ (µg.L ⁻¹)¶	
2¶	80,3¶	45,7¶	56,91%¶
3¶	98,7¶	65,8¶	66,67%¶
5¶	101,9¶	69,6¶	68,30%¶

Fonte: OLIVEIRA (2013)¶

74



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

PAULO VÍTOR ALBANO

UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO
(ATCI) NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO
DE LAGOA FACULTATIVA: AVALIAÇÃO DA
FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS (TAMs)

Orientador: Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO PAULO VÍTOR ALBANO
E ORIENTADO PELO PROF. DR. BRUNO CORAUCCI FILHO.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da
Unicamp, para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

CAMPINAS
2014



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

75



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

A reação química de ácido tricloroisocianúrico com a água resulta na formação de três moléculas de ácido hipocloroso mais uma molécula de ácido isocianúrico conforme apresentado na equação 3.14. Segundo Macedo (2003), a probabilidade de formação de Trialometanos com o uso dos derivados clorados de origem orgânica é muito pequena ou nula.

Conforme mencionado em capítulos anteriores, como um produto clorado o ATCI tem sua ação desinfetante baseada nos mesmos mecanismos de outros produtos clorados e a similaridade dos resultados descrita anteriormente confirma esta informação. Portanto, o diferencial da desinfecção com o ATCI é a facilidade operacional, a aplicação sem uso de energia elétrica e a possibilidade de não formar subprodutos, conforme previsto por Macedo (2003).

A reduzida formação de TAMs, sempre menor que 3,0 µg/L obtida neste estudo concorda com os resultados de Silva (2008) e Sundefeld Júnior (2012), pois resultam de pesquisas realizadas em condições semelhantes e também concorda com o observado por Macedo (2003) que a probabilidade de formação de trialometanos é muito pequena ou nula no caso de cloração utilizando ATCI. Quanto ao proposto por

ALBANO, 2014.

“A reduzida formação de TAMs, sempre menor que 3,0 µg/L obtida neste estudo concorda com os resultados de Silva (2008) e Sundefeld Júnior (2012).....”

MACEDO, J. A. B. Subprodutos do processo de desinfecção de água pelos derivados clorados - Disinfection by products - DBP, Juiz de Fora, Minas Gerais: Macêdo, 2001.

MACEDO, J. A. B. Barra, M. M. Processos de desinfecção em derivados clorados orgânicos em águas para abastecimento público - Encontro Mineiro de Ensino de Química, Universidade Federal de Viçosa, 2003.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

76



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

Vol.2, No.2, 68-78 (2010)
doi:10.4236/hs.2010.22011

Natural Science

Disinfection of swimming pools with chlorine and derivatives: formation of organochlorinated and organobrominated compounds and exposure of pool personnel and swimmers

Maria-Cristina Aprea, Bruno Banchi, Liana Lunghini, Massimo Pagliantini, Antonio Peruzzi, Gianfranco Sciarra

Laboratorio di Sanità Pubblica Area Vasta Toscana Sud Est, Azienda USL 7, Siena, Italy; maaprea@tin.it, c.aprea@usl7.toscana.it



A pesquisa APREA, BANCHI, LUNGHINI, et al (2010), cujos **resultados mostram que a formação de TTHM's pelos derivados clorados orgânicos varia de 1,5 a 5 vezes menor quando comparada com a formação de TTHM's pelos derivados clorados inorgânicos.**

BELEZA, V. M. História das Piscinas e das suas Condições Sanitárias. Porto: Osminergia, Projetos, Equipamentos e Sistemas, Ltda. 581p. 2014.

BELEZA (2014), ressalta que, com o uso de DCIS a concentração de THM's é quase 4 vezes menor.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

77



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

CLAUDI, R.; OLIVEIRA, M. D. Chemical strategies for the control of golden mussel. IN: Boltovskoy, D. (Ed.). *Limnoperna fortunei - the ecology, distribution and control of a swiftly spreading invasive fouling mussel*. New York: Springer. pp. 417-442. 2015b.

PEREIRA, D.; TARGINO, C. H.; OLIVEIRA, E. C.; et al. **Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-Dourado (*Limnoperna fortunei*) no Brasil.** Brasília: Ministério do Meio Ambiente / Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis / Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 48p. 2018. Disponível em: <http://ibama.gov.br/phocadownload/biodiversidade/mexilhao-dourado/2019/2019-05-14-mexilhao_dourado-v1.pdf>. Acesso em 26 de agosto de 2019.



○ Dicloro Isocianurato de Sódio Anidro (CAS 2893-78-9) (IBAMA, 2015b) é aplicado sobre as larvas do mexilhão-dourado. Segundo Claudi & Oliveira (2015b), consiste em aplicações com a liberação lenta e constante de cloro, em baixas concentrações, com nenhuma formação de trihalometanos (Tabela 5).

(Macedo, J.A.B. 2017. O estado da arte: Dicloroisocianurato de sódio pastilhas x Dicloroisocianurato de sódio pastilhas efervescentes para desinfecção de água em caminhões tanques. *Revinter* 10: 20-45.)

(Macedo, J.A.B.; Andrade, N.J.; Chaves, J.B.P.; Araújo, J.M.A. Coelho Silva, M.T.; Jordão, C.P. 1999. Formação de trihalometanos em soluções sanitizantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes* 54: 216-230.)



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

78



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

EXEMPLOS DE UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS EM CIDADES BRASILEIRAS.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

79



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETAS COMPACTAS.

QUADRO 180- Relação das cidades que utilizam o ácido tricloroisocianúrico no processo de desinfecção, a população total, a população abastecida e data do início da sua utilização.

Cidades	População	População abastecida pelo uso do ácido tricloroisocianúrico	Início da utilização
Dumont	8.000	8.000	10 / 2002
	25.000	25.000	06 / 2002
Martinópolis			
Pitangueiras	55.000	40.000	01 / 2002
Serrana	26.000	26.000	07 / 2001
Brodowski	20.000	20.000	05 / 2002
São Simão	14.000	10.000	07 / 2001
Luiz Antonio	8.000	8.000	1996
Barrinha	15.000	15.000	09 / 2001
Motuça	3.500	3.500	1997
Guatapará	4.000	4.000	1997
Santa Adélia	13.000	13.000	08 / 2001
Araçatuba	7.500	4.000	02 / 2003
Marapoama	3.500	3.500	10 / 2002
Potirendaba	18.000	13.000	03 / 2003
Boa Esperança do Sul	12.000	12.000	1997
Trabiju	4.000	4.000	1997
Itirapina	15.000	15.000	09 / 2001
Igarapá do Tietê	25.000	15.000	10 / 2002
Itapuí	12.000	6.000	10 / 2002
Mogi Mirim	80.000	5.000	10 / 2002
Rincão	10.000	10.000	12 / 2001
Jau	115.000	28.000	1997
Taiúva	3.000	3.000	07 / 2002
Jardinópolis	25.000	3.000	01 / 2003
Nova Europa	12.000	6.000	08 / 2002
Gavião Peixoto	5.000	5.000	1996
Total	538.500	305.000	

Fonte: ACQUA BOOM, 2003.

ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

80



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Pesquisa no Sistema de abastecimento de água de Guararema.

COMPAROU O USO DO CLORO GÁS COM O USO DE ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO na planta de tratamento de água de Guararema/SP

- MATTOS, A. A. **Tratamento de água para abastecimento público com o uso de tabletes de ácido tricloroisocianúrico.** IN: Assembléia Nacional da ASSEMAE, 34. São Paulo: ASSEMAE - Associação Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento. 19 de abril de 2004.

- MATTOS, A. A. **Desinfecção de água para abastecimento público com o uso de ácido tricloroisocianúrico em tablete.** In: Encontro Técnico AESABESP, XV. São Paulo: AESABESP – Associação dos Engenheiros da SABESP. 30, 31 de agosto e 1º de setembro 2004a.

→ Apresentou vantagens significativas como; maior estabilização de residual de cloro nas etapas de coagulação química, floculação, sedimentação e com pequena redução nos filtros rápidos, estabilização similar na rede de distribuição de residual de cloro quando comparado com o agente de desinfecção cloro gás.

→ interferência no pH da água bruta semelhante ao cloro gasoso possibilitando redução de consumo de produtos químicos coagulante e alcalinizante e atendimento ao padrão de Portaria que envolve água potável.

→ Menor demanda de residual de cloro com o aumento de volume de lodo gerado no processo. praticamente nenhuma perda de residual de cloro no meio ambiente reduzindo efeitos prejudiciais à saúde dos operadores e **facilidade no manuseio e reposição do material sem riscos de ocorrência de vazamentos de gás cloro.**

→ Além das vantagens ressalta MATTOS (2004, 2004a) que os custos estimados e comparativos com logística, materiais e equipamentos no sistema de desinfecção de água potável, na ETA de Guararema/SP, com cloro gás alcança R\$35.022,20 enquanto o sistema com ácido tricloroisocianúrico tem custo de R\$518,00.



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

81



DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS E DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM ETA'S COMPACTAS.

COMPLEMENTAÇÃO DE DADOS SOBRE O USO DO DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO E ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO NO NORTE E NORDESTE BRASILEIRO (dados atualizados)

ESTADO	COMPANHIA DE SANEAMENTO	CIDADES ATENDIDAS	HABITANTES	DICLORO - KG/ANO	TRICLORO - KG/ANO	INICIO
BAHIA	EMBASA	366	11.177.000	1.500.000	36.000	2005
BAHIA	EMASA - ITABUNA	1	213.223	72.000	0	2008
BAHIA	SAAE VALENÇA	1	96.652	24.000	0	2009
SERGIPE	DESO	71	1.805.244	120.000	42.000	2009
ALAGOAS	CASAL	77	3.158.357	24.000	24.000	2009
PERNAMBUCO	COMPESA	174	9.245.089	555.000	0	2009
PARAIBA	CAGEPA	219	2.841.101	110.000	0	2008
CEARÁ	CAGECE	151	5.420.000	225.000	0	2009
ACRE	DEPASA	22	881.935	250.000	0	2008
AMAPÁ	CAESA	16	845.731	120.000	0	2008
AMAZONAS	COSAMA	12	3.560.767	18.000	0	2009
PARÁ	COSANPA	109	7.430.569	120.000	0	2010
RORAIMA	CAERR	15	605.761	0	75.000	2011
		1.234	47.281.429	3.138.000	177.000	



SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA CIVIL

SOLUÇÕES EM ENGENHARIA
DE SEGURANÇA DO TRABALHO

SOLUÇÕES EM GERENCIAMENTO
DE ÁGUA E EFLUENTES

82

DIAS, T. R. S. B. **Avaliação da formação de subprodutos orgânicos halogenados em água de reuso não potável com o uso de desinfetantes clorados.** Ribeirão Preto. 183p. Dissertação [Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental] - Universidade de Ribeirão Preto. 2018.

➔ **CHAMOU MUITO ATENÇÃO** INICIALMENTE O NÚMERO DE PÁGINAS DE UMA DISSERTAÇÃO PARA APRESENTAÇÃO DE TRABALHO DE UM **MESTRADO PROFISSIONAL, 183 p.** **(SEM NENHUM PROBLEMA PARA QUALIDADE DO TRABALHO!!)**

NÃO EXISTE INDICAÇÃO DE QUANTAS PÁGINAS DEVE TER UMA DISSERTAÇÃO, MAS, É UM TRABALHO MAIS SUCINTO QUE UMA TESE DE DOUTORADO. Outro fato é um **Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental** e NÃO **mestrado ACADÊMICO**. O mestrado profissional tem como principal objetivo **transferir o conhecimento técnico-científico para o mercado de trabalho em uma maior velocidade.**

A APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS NÃO TÊM **UMA SEQUÊNCIA LÓGICA** PARA AS AMOSTRAS DE EFLUENTES QUE SOFREM DESINFECÇÃO QUÍMICA DENOMINADOS PELA AUTORA DE **ÁGUA 1, 2, 3, 4.** A SEQUÊNCIA DIDÁTICA DOS QUADROS IRIA FACILITAR A COMPARAÇÃO DE RESULTADOS.

(SEM NENHUM PROBLEMA PARA QUALIDADE DO TRABALHO!!)

83

CHAMOU MUITO ATENÇÃO na DISSERTAÇÃO, **NÃO EXISTE SEQUER UM GRÁFICO PARA COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA OS "SUBPRODUTOS DA CLORAÇÃO (SOH)".** FACILITARIA UMA VISIBILIDADE MAIOR PARA COMPARAÇÃO DE RESULTADOS!! **(SEM NENHUM PROBLEMA PARA QUALIDADE DO TRABALHO!!)**

EXEMPLO

Tabela 20 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 1

Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI	Reuso*
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	47,96	53,82	55,79	74,07	-
	CRL	mg/L Cl ₂	0,73	1,06	1,82	1,80	1
	Absorbância 254nm	adimensional	0,0751	0,0901	0,0641	0,0581	NE
	COD	mg/L	5,665	7,926	20,690	16,600	NE
	COT	mg/L	5,181	6,186	20,300	17,130	NE
	Coliformes Termotolerantes	UFC/100mL	4	25	ausente	4	< 1
	Coliformes Totais	UFC/100mL	42	60	84	44	NE
	N-amoniacal	mg/L NH ₃	0,03	1,54	<0,01	0,08	NE
	pH	adimensional	6,79	7,45	6,47	6,28	6 a 8
	SUVA	L.mg ⁻¹ .m ⁻¹	1,326	1,137	0,310	0,482	NE
	Clorofórmio	µg/L	120,23	<0,01	69,64	<0,01	NE
THM	Bromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	NE
	Dibromoclorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	NE
	Bromofórmio	µg/L	<0,01	2,30	<0,01	<0,01	NE
HAD	Cloro Hidrato	µg/L	148,71	<0,01	117,16	37,81	NE
	HP	µg/L	4,79	3,31	<0,01	<0,01	NE
HAN	Dicloroacetnitrila	µg/L	86,18	<0,01	61,17	16,56	NE
	Tricloroacetnitrila	µg/L	30,07	<0,01	3,57	<0,01	NE
	Dibromoacetnitrila	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	NE
	Bromocloroacetnitrila	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	NE
HK	1,1-dicloropropanona	µg/L	4,00	<0,01	12,51	4,59	NE
	1,1,1-tricloropropanona	µg/L	75,34	<0,01	44,01	19,55	NE
	SOH totais	µg/L	469,32	5,61	308,06	78,51	NE

Reuso*: VMP mais restrito de acordo com a USEPA (2004), NBR 13.696 (ABNT, 1997) e Resolução Conjunta do Estado de São Paulo SES/SMA/SSRH nº 01 (2017)

84

(DIAS, 2018) – Pág. 50

DEMANDA DE CLORO NA ÁGUA 1, 2 e 4 FORAM PARA DOSAGENS DIFERENTES !!

COMO COMPARAR OS RESULTADOS!!

PÁG.49

Com a **ÁGUA 2**, coletada em 21/08/2018, foi realizado apenas o ensaio de demanda de cloro, sendo que no ensaio de PFSOH7 dos resultados não puderam ser aproveitados, pois o residual de cloro após 7 dias foi de 0,10 mg/L com o uso do ATCI e por esse motivo todo o ensaio foi descartado.

Já com a **ÁGUA 3**, coletada em 22/11/2018 foi realizado **APENAS O ENSAIO DE DOSAGEM ÚNICA**, pois nessa etapa do estudo, notou-se a necessidade da realização de um ensaio que empregasse a mesma dosagem de cloro para os quatro desinfetantes utilizados e fosse feito um comparativo entre a formação de SOH.

Tabela 13 - Nomenclatura das águas de estudo utilizadas para a realização dos ensaios de demanda de cloro, dosagem única e potencial de formação de SOH de 7 dias

ÁGUA 1 - Data da coleta: 18/07/2017			ÁGUA 2 - Data da coleta: 21/08/2017		
Ensaio	Produto	Data	Ensaio	Produto	Data
Demanda de cloro	Hipoclorito	25/07/2017	Demanda de cloro	Hipoclorito	22/08/2017
	HGIL	20/07/2017		HGIL	23/08/2017
	DICS	21/07/2017		DICS	23/08/2017
	ATCI	20/07/2017		ATCI	24/08/2017
Potencial de Formação de SOH de 7 dias	Hipoclorito	25/07/2017			
	HGIL	20/07/2017			
	DICS	21/07/2017			
	ATCI	20/07/2017			

PÁG. 91 - ÁGUA 3 - após um tempo de contato de 24 horas para os parâmetros (TABELA 26 – Pág.93)

ÁGUA 3 - Data da coleta: 22/11/2017			ÁGUA 4 - Data da coleta: 28/11/2017		
Ensaio	Produto	Data	Ensaio	Produto	Data
Dosagem única	Hipoclorito	23/11/2017	Demanda de cloro	Hipoclorito	01/12/2017
	HGIL	23/11/2017		HGIL	06/12/2017
	DICS	23/11/2017		DICS	04/12/2017
	ATCI	23/11/2017		ATCI	05/12/2017
Potencial de Formação de SOH de 7 dias	Hipoclorito	01/12/2017			
	HGIL	06/12/2017			
	DICS	04/12/2017			
	ATCI	05/12/2017			

85

• TÍTULO: “Avaliação da formação de subprodutos orgânicos halogenados em água de reuso não potável com o uso de desinfetantes clorados”

1) → NÃO AVALIOU O TEOR DE ÁCIDOS HALOCÉTICOS (AHA'S)!!! APESAR DE RESSALTAR A IMPORTÂNCIA POR VÁRIAS VEZES!! Os principais e também em valores mais altos formados no processo de desinfecção química são os THM's e os ácidos haloacéticos (AHA'S). (limite THM's - 100 µg/L e AHA's - 80 µg/L → PORTARIA 2.914 (2011) e PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5 (03/10/2017).

DISSERTAÇÃO DE MONTANHA (2007) FAZ A INDICAÇÃO:

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES: ...b. Sugere-se que o Ministério da Saúde estabeleça uma regulamentação para ácidos haloacéticos nos padrões de qualidade de água para consumo humano;

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; MONTANHA, W. A. A.; TRIMAILOVAS, M. R. Pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro de água. e na formação de subprodutos. Revista DAE/SABESP. v.178. pp.22-31. Setembro 2008.

As principais conclusões deste trabalho são:

a) com a pré-oxidação tanto com o cloro como com o dióxido de cloro, seguida da coagulação, filtração e pós-cloração, houve a formação significativa de SHO, principalmente de ácidos haloacéticos, quando comparada com a coagulação, filtração e pós-cloração;... f) as concentrações de tricloroacetaldeído, cloropicrina, haloacetona e haloacetonas foram menores que 10 µg/L em todos os ensaios, valores considerados baixos;

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peróxido e pós-cloração em água contendo substância húmica. Engenharia Sanitária Ambiental. v.13. n.3. pp.313-322. Julho/Setembro 2008.

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que: a. A formação de ácidos haloacéticos é superior à formação de trihalometanos, cloro hidrato, haloacetona e haloacetonas; Em função dos resultados obtidos nesta investigação, recomenda-se: ...b) que o Ministério da saúde estabeleça uma regulamentação incluindo ácidos haloacéticos e cloro hidrato nos padrões de qualidade de água para consumo humano.

86

2) → NÃO CITA E NÃO APRESENTA NENHUMA INFORMAÇÃO/AVALIAÇÃO DO TEOR E SOBRE ÁCIDO CIANÚRICO APÓS PROCESSO DE DESINFECÇÃO COM OS DERIVADOS CLORADOS.

3) → NÃO APRESENTA RESULTADOS DOS NÍVEIS DE BROMETOS NOS EFLUENTES!!

→ UM FATOR PREPONDERANTE NA FORMAÇÃO DE THM'S BROMADOS QUANDO NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTES DE ETE'S, EM FUNÇÃO DO USO COMUM DO NaCl (SAL DE COZINHA) QUE INTRODUZ OS BROMETOS NO MEIO AQUOSO, além disso, **é TESTADO O SISTEMA POR ELETRÓLISE PARA GERAR o NaClO**, que utiliza o cloreto de sódio (sal de cozinha) no seu processo e que contém brometo na sua constituição.

→ Segundo a própria autora (DIAS, 2018) em **pág. 31 – 32** confirma que brometos influenciam a formação de DBP's – Subprodutos da Desinfecção.

PÁG. 31/32 –DIAS, 2018. 3.5.5 Brometos

•Na pesquisa de **Marmo, Santos e Breasola Jr. (2006)** foi demonstrada a formação THM através da cloração de água contendo substâncias húmicas, **na ausência e presença de íon brometo**, e **quanto maior era essa concentração, tanto maior foi a formação de THM**, assim como ocasionou a elevação na formação das espécies bromadas (bromofórmio e dibromoclorometano) em relação às espécies cloradas (clorofórmio e diclorobromometano).

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol.2. 2005 – Cap.16 Desinfecção e Oxidação pag.1165.

HOCI + Br + MON → TAMs + outros SPDs

” • A incorporação de bromo em SPDs halogenados cresce com o aumento da concentração de brometos.”

DISSERTAÇÃO **ALVARENGA (2010)**: Pesquisa realizada por **Marmo et al. (2006)** demonstrou que **o composto bromo tem elevada reatividade e facilidade de se combinar com os compostos de carbono e hidrogênio dos ácidos húmicos, favorecendo a formação dos halogênios bromados.**

87

4) → NÃO APRESENTA EM NENHUM MOMENTO A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS UTILIZADOS NA PESQUISA.

Pág.17 – reação da hidrólise do cloro gás – Cl₂ – **NÃO AVALIADO NA PESQUISA**)

5) → Não apresenta **dados ESPECÍFICOS** da concentração de **CRC – Cloro Residual Combinado**, que é fundamental na avaliação de desinfecção química de efluentes de ETE's que possuem alto teor de matéria nitrogenada, que consomem o HClO (CRL).

==> Fez ensaios de demanda de cloro apenas para dois efluentes ÁGUA 1 e 4 (Pág. 50), mas, nas tabelas apresentadas não indicam nenhum resultado de CRC.

==> Cita somente **sobre CRC na página 19**, na revisão bibliográfica.

EM FUNÇÃO DO TÍTULO DA DISSERTAÇÃO, usando o jargão popular, a dissertação ficou **“MANCA”**, fez inúmeras análises sem nenhuma aplicação **pois não existe exigência legal para monitorar os valores encontrados em efluentes, águas de reúso e nem em águas potáveis.**

88

1 MATERIAL E MÉTODOS PAG. 45 – DIAS (2018)

Como em uma pesquisa de uma pós-graduação “*Stricto sensu*” (mestrado) utiliza-se produto vendido em supermercado para realizar o experimento? Os resultados tem como **finalidade aplicação em nível profissional**, pois em ETE’s os produtos químicos utilizados são os mais concentrados possíveis para **redução de custos com o transporte do produto** e **uma melhor garantia da sua qualidade?**

O ÚNICO PRODUTO UTILIZADO NO processo de desinfecção, COM QUALIDADE PARA UMA PESQUISA É **NaClO gerado pelo processo de hidrólise**, os outros produtos não são considerados produtos de qualidade para pesquisa.

VEJA → No item 4.1- COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA ETE, em **pág. 40**, ressalta que na etapa de desinfecção na ETE é feita com adição de **hipoclorito de sódio com 12% de cloro ativo**, que é considerado uma substância pura.

→ **DCIS utilizou com 45%**, ou seja, o produto sofreu **uma diluição com algum outra substância química**, pois o DCIS se apresenta ao mercado com **56% de princípio ativo o hidratado e 60% de princípio ativo o anidro**.

O **ATCI em pastilhas** foi macerado para formar o produto granulado. As pastilhas ATCI **CONTÊM estearato de sódio** para facilitar a prensagem de dar liga a massa da pastilha. **Deveria ter usado o produto granulado puro que possui o teor de princípio ativo de 90%**.

AS FISPQ’s apresentadas não são específicas dos produtos utilizados

Figura 8 - Solução comercial de hipoclorito de sódio com teor de cloro ativo entre 2 a 2,5% informado pelo fabricante



Figura 9 - Equipamento para geração de hipoclorito in loco a partir de NaCl e água deionizada



Figura 10 - Dicloroisocianurato de sódio com 45% de teor de cloro ativo informado pelo fabricante



Figura 11 - Ácido tricloroisocianídrico com 90% de teor de cloro ativo informado pelo fabricante. Imagem da esquerda produto em forma de pastilha e da direita produto macerado para utilização na forma de pó



89

→ A partir das não-conformidades identificadas, comecei a fazer a avaliação dos dados disponíveis, montando Quadros com dados específicos e gráficos.

- **QUADRO 1**– Algumas características físico-químicas do efluente utilizado por (DIAS (2018)), com base nas tabelas apresentadas, proveniente de das amostras retiradas do tambor de 100 L, relacionadas a formação de DBP’s (subprodutos da desinfecção).

ÁGUA 1 – Tabela 19 – pág. 75/76 (DIAS, 2018) – Tabela 27 – Caracterização físico-químicas e microbiológicas do efluente sanitário tratado coletado na saída do sedimentador secundário da ETE e nomeado como ÁGUA 1						
Amostra de 18/07/2017						
Parâmetros	Unidades	A	B	C	Média	DP
Amônia	mg/L NH ₃	2,95	2,32	2,45	2,57	0,33
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L C	5,026	4,786	4,744	4,852	0,152
Carbono Orgânico Total	mg/L C	4,824	4,274	4,929	4,676	0,352
DBO	mg/L O ₂	7	7	7	7	0
DQO	mg/L O ₂	<10	<10	<10	<10	0
pH	adimens.	7,45	7,53	7,52	7,50	0,04
ÁGUA 2 – Tabela 21 – pág. 82 (DIAS, 2018) – Tabela 21 – Caracterização físico-químicas e microbiológicas do efluente sanitário tratado coletado na saída do sedimentador secundário da ETE e nomeado como ÁGUA 2						
Amostra de 21/08/2017						
Parâmetros	Unidades	A	B	C	Média	DP
Amônia	mg/L NH ₃	21,50	16,50	24,75	20,92	4,16
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L C	6,400	6,177	6,530	6,369	0,179
Carbono Orgânico Total	mg/L C	6,161	7,296	6,661	6,696	0,553
DBO	mg/L O ₂	8	8	8	8	0
DQO	mg/L O ₂	<10	<10	<10	<10	0
pH	adimens.	7,38	7,47	7,42	7,42	0,05
ÁGUA 3 – Tabela 25 – pág. 92 (DIAS, 2018) – Tabela 25 – Caracterização físico-químicas e microbiológicas do efluente sanitário tratado coletado na saída do sedimentador secundário da ETE e nomeado como ÁGUA 3						
Amostra de 22/11/2017						
Parâmetros	Unidades	A	B	C	Média	DP
Amônia	mg/L NH ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L C	4,408	4,681	4,488	4,526	0,140
Carbono Orgânico Total	mg/L C	4,698	4,715	4,812	4,742	0,062
DBO	mg/L O ₂	5	5	5	5	0
DQO	mg/L O ₂	<10	<10	<10	<10	0
pH	adimens.	7,59	7,39	7,55	7,51	0,11
ÁGUA 4 – Tabela 29 – pág. 101 (DIAS, 2018) – Tabela 29 – Caracterização físico-químicas e microbiológicas do efluente sanitário tratado coletado na saída do sedimentador secundário da ETE e nomeado como ÁGUA 4						
Amostra de 28/11/2017						
Parâmetros	Unidades	A	B	C	Média	DP
Amônia	mg/L NH ₃	0,88	0,50	0,48	0,56	0,11
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L C	4,146	4,429	4,375	4,317	0,150
Carbono Orgânico Total	mg/L C	4,862	4,442	4,446	4,583	0,241
DBO	mg/L O ₂	3	3	3	3	0
DQO	mg/L O ₂	27	<10	21	24	4
pH	adimens.	7,71	7,54	7,75	7,67	0,11

90

CETESB/SP - Os níveis de amônia na superfície da água doce **CRESCEM** com o aumento do pH e temperatura.

<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/amonia/>

Surgem perguntas:

→ **COMO NÃO EXISTE AMÔNIA NA DENOMINADA AMOSTRA ÁGUA 3?**

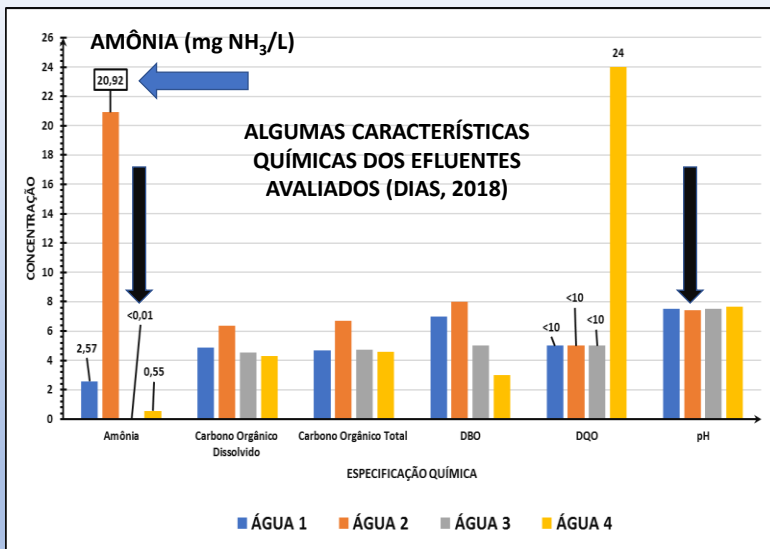
→ **COMO O TEOR DE AMÔNIA SE ALTERA DE MODO DRÁSTICO SE O EFLUENTE É DA MESMA ETE?**

PÁG.18 – DIAS (2018)

O cloro residual livre combina-se com amônia e **compostos nitrogenados, que estão presentes em grande quantidade no esgoto sanitário**, e forma compostos clorados ativos conhecidos como cloraminas....

O AUMENTO DRÁSTICO DO TEOR DE AMÔNIA NO MEIO INTERFERE NO pH, mas o pH da ÁGUA 2 SE MANTEVE DENTRO DA NORMALIDADE!!

FIGURA 1- Gráfico comparativo das médias dos resultados das análises obtidas por DIAS (2018), para algumas especificações químicas das amostras denominadas ÁGUA 1 (pág. 75/76), ÁGUA 2 (pág. 82), ÁGUA 3 (pág. 92), ÁGUA 4 (101)



91

Pág.36 – DIAS (2018)

Tabela 10 - Teor de cloro ativo, fórmula química, solubilidade em água e pH da solução aquosa dos compostos clorados inorgânicos e orgânicos utilizados estudados nessa pesquisa

Comp. clorados	Cloro ativo (%)	Fórmula química	Solubilidade em água	pH solução 1%
Hipoclorito gerado <i>in loco</i> (solução)	4	NaClO <i>in loco</i> a partir do NaCl	Completa	9,6
Hipoclorito de sódio (solução comercial)	2 – 2,5	NaClO	Completa	11,5 a 12,5

Dicloroisocianurato de sódio (dihidratado)	56		33 g /100 mL (25°C)	6,0 a 8,0
Dicloroisocianurato de sódio (anidro)	60		33 g /100 mL (25°C)	6,0 a 8,0
Ácido tricloroisocianúrico	90		1,2 g /100 mL (25°C)	2,7 a 2,9

Fonte: Adaptado de DYCHDALA, 1991; MACÊDO, 2010; HIDROGERON®, 2017

Pág. 29 - DIAS (2018) 3.5.3 pH

Quanto mais alto o pH da água ou efluente que passará pela etapa de desinfecção, maiores serão os níveis de formação de THM, em contrapartida, com o AUMENTO do pH há a DIMINUIÇÃO de formação de AHA, halopropanonas e haletos cianogênicos (ROOK, 1974; EL-DIB e ALI, 1995; SINGER, 1999). (1993)

Mohamed A.EL-DIB; Rizka K. ALI. THMs formation during chlorination of raw Nile River water. *Water Research*, v.29. n.1. pp.375-378. January 1995.

ROOK, J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment and Examination*, v. 23, pp..234-243, 1974.

SINGER, P. C. Formation and characterization of disinfection byproducts. In: Craun GF. *Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks*. Washington (DC): ILSI Press. pp.201-219. 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol.2. 2005 – Cap.16 Desinfecção e Oxidação **pág.1165**

• o aumento do pH concorre PARA O INCREMENTO da CONCENTRAÇÃO de TAMs e AHAs; a maior parte dos demais SPDs diminui com o aumento do pH."

92

QUADRO 2- Algumas características físico-químicas do efluente (Cloro dosado, CRL, pH), RESULTADOS com base nas tabelas apresentadas por (DIAS (2018), APÓS O PROCESSO DESINFECÇÃO.

ÁGUA 1 - Tabela 20 – pág77 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 1.										
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio		HGIL		DCIS		ATCI	
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	47,96		53,82		55,79		74,07	
	CRL	mg/L Cl ₂	0,73		1,06		1,82		1,80	
	pH	adimensional	6,79		7,45		6,47		6,28	
ÁGUA 2 - Tabela 22 – pág.83 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 2.										
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio		HGIL		DCIS		ATCI	
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	48,96		80,99		50,39		84,07	
	CRL	mg/L Cl ₂	2,18		1,07		1,66		1,08	
	pH	adimensional	7,40		6,82		6,96		6,49	
ÁGUA 4 - Tabela 24 – pág87 (DIAS, 2018) - Tabela 24 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 4.										
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio		HGIL		DCIS		ATCI	
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	26,11		64,85		52,63		39,78	
	CRL	mg/L Cl ₂	1,30		22,60		22,80		8,00	
	pH	adimensional	8,09		8,28		7,42		7,01	
ÁGUA 3 - Tabela 26– pág93 (DIAS, 2018) - Tabela 26 - Resultados médios (triplicata, n=3) da caracterização do efluente sanitário após o ensaio de dosagem única de 50 mg/L de CRL da solução-padrão para os quatro desinfetantes analisados em um tempo de contato de 24 horas para a ÁGUA 3										
Família	Parâmetros após 24 horas	Unidades	Hipoclorito de sódio		HGIL		DCIS		ATCI	
			Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	50		50		50		50	
	CRL	mg/L Cl ₂	0,11	0,05	0,07	0,02	24,00	4,33	13,07	3,75
	pH	adimensional	7,49	0,01	7,58	0,02	7,11	0,10	6,65	0,04

93

Como se adiciona o NaClO em um meio aquoso, a sua hidrólise do NaClO libera íons OH⁻, não OCORRE aumento de pH? NOTE, em alguns casos o pH sofre redução!!

Como se adiciona ácido tricloroisocianúrico em um meio aquoso e o pH não tem uma redução significativa, pois, o pH da sua solução é caracteristicamente ácido.

Procure no texto de DIAS (2018) a reação hidrólise do hipoclorito de sódio, do DCIS e do ATCI para gerar HClO. NÃO SERÃO ENCONTRADAS. Apresenta somente a do gás cloro (Cl₂) que sequer foi utilizado na pesquisa (pág.17 - 3.3.2.1 Influência do tipo de desinfetante a ser usado).

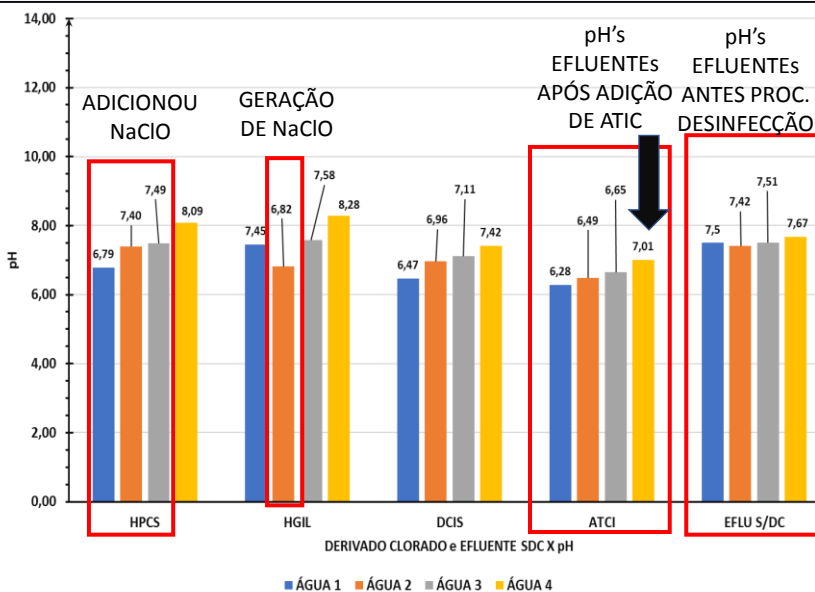


FIGURA 2- Gráfico comparativo dos resultados das análises obtidas por DIAS (2018), para o pH das amostras denominadas ÁGUA 1 (pág. 77), ÁGUA 2 (pág. 83), ÁGUA 3 (pág. 93), ÁGUA 4 (87) após processo de desinfecção química

94

O princípio da experimentação CIENTÍFICA:

➔Repetição: Este princípio serve para atender com segurança os dados experimentais que serão utilizados os seus valores médios.

➔Avaliações concomitantes de um mesmo MATERIAL por exemplo, duas ou três alíquotas de DESSE MATERIAL, não fornecerão duas ou três repetições da resposta estudada, e sim duas ou três réplicas (sem valor algum como repetições experimentais) cuja média definirá a resposta única.

COMO AVALIAR SE UM DETERMINADO DERIVADO CLORADO É MELHOR OU PIOR SE A DOSAGEM PARA CADA UM É DIFERENTE EM CADA AVALIAÇÃO??

A ÚNICA AVALIAÇÃO REALIZADA COM A MESMA DOSAGEM COM 24 HORAS DE CONTATO FOI DA ÁGUA 3.

OS EFLUENTES ÁGUA 1, 2 e 4 FORAM COM DOSAGENS DIFERENTES ENTRE SI E TEMPO DE CONTATO DE 30 MINUTOS.

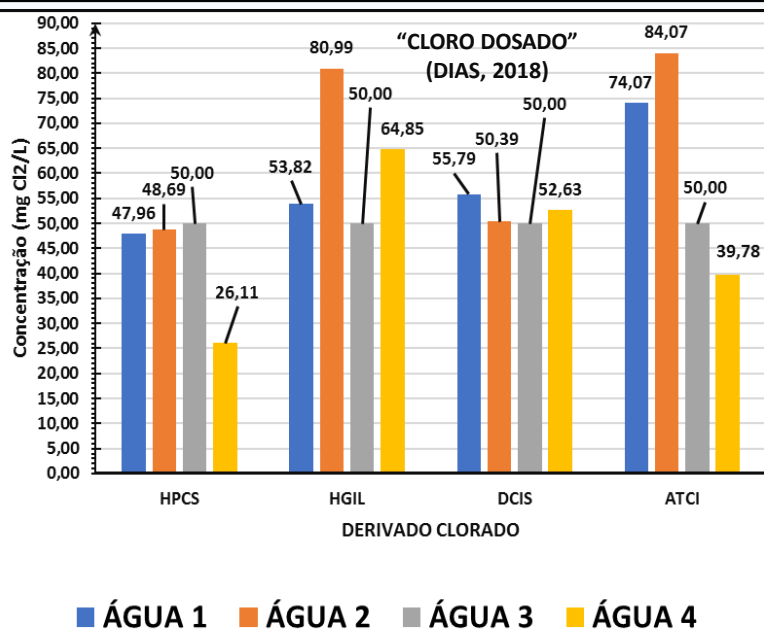
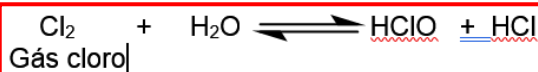
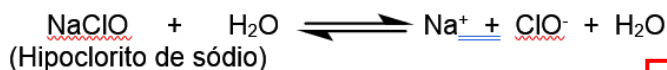


FIGURA 3- Gráfico comparativo dos resultados das análises obtidas por DIAS (2018), para o denominado CLORO DOSADO Nas amostras denominadas ÁGUA 1 (pág. 77), ÁGUA 2 (pág. 83), ÁGUA 3 (pág. 93), ÁGUA 4 (87) após processo de desinfecção química

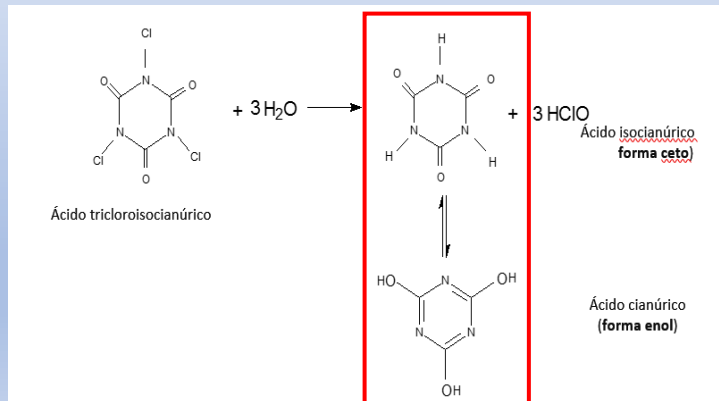
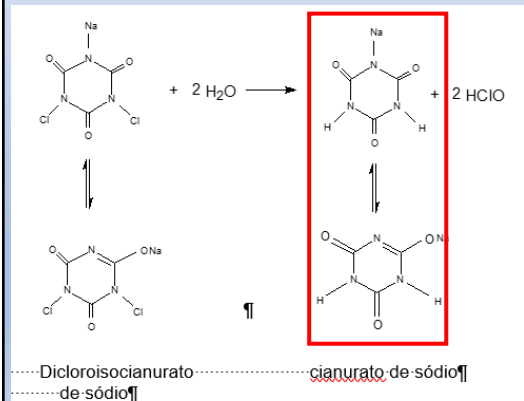
95

HIDRÓLISE DOS DERIVADOS CLORADOS

(pág.17 - 3.3.2.1 Influência do tipo de desinfetante a ser usado).



NÃO APRESENTOU A REAÇÃO DA HIDRÓLISE DE NENHUM DERIVADO CLORADO UTILIZADO NA DISSERTAÇÃO!



96

ALGUMAS PESQUISAS DE INDÍVIDUOS DIFERENTES, EM PERÍODICOS DIFERENTES, DE ÉPOCAS DIFERENTES, DE PAÍSES DIFERENTES QUE COMPROVAM A MAIOR FORMAÇÃO DE THM's QUANDO O PROCESSO DESINFECÇÃO QUÍMICA COM DERIVADOS CLORADOS EM ÁGUA SALGADA.

- BEECH, J. A.; DIAZ, R.; ORDAZ, C.; PALOMEQUE, B. Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *American Journal of Public Health*. v.70. n.1, pp.79–81. 1980.
- JUDD, S.; JEFFREY, J. A. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Research*. v.29. pp.1203–1206. 1995.
- SILVA, J. S. V.; FERNANDES, F. C. *Avaliação de Sobrevivência de Organismos em Água de Lastro Tratada com Cloro*. In: *Água de Lastro e Bioinvasão*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. pp.21-31, 2004.
- RICHARDSON, S. D.; DEMARINI, D. M.; KOGEVINAS, M.; FERNANDEZ, P.; MARCO, E.; et al. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environmental Health Perspectives*. v.118. n.11. pp.1523–1530. 2010.
- CHOWDHURY, S.; ALHOOSHANI, K.; KARANFIL, T. Review Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research*. v.5.n.3. 68-109. 2014.
- KANAN, A.; SELBES, M.; KARANFIL, T. Occurrence and Formation of Disinfection By-Products in Indoor U.S. Swimming Pools. In: *Recent Advances in Disinfection Byproducts*. Editors: XIE, Y.; MITCH, B.; KARANFIL, T.; WESTERHOFF, P. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society. pp.406-430. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282890488_Occurrence_and_Formation_of_Disinfection_By-Products_in_Indoor_US_Swimming_Pools>. Acesso em 21 de agosto de 2020.
- ILYAS, H.; MASIH, I.; VAN DER HOEK, J. P. Review Disinfection Methods for Swimming Pool Water: Byproduct Formation and Control. *Water*. v.10.n.797. 29p. 2018a.

97

Formação de THM's bromados está vinculada diretamente a presença de NaCl e o processo de eletrólise da água salgada vai gerar mais THM's em função do poder de oxidação do NaClO puro gerado e da presença de brometos.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Vol.2. 2005 – Cap.16 Desinfecção e Oxidação pág.1165.
HOCl + Br + MON → TAMs + outros SPDs

” • *A incorporação de bromo em SPDs halogenados cresce com o aumento da concentração de brometos.*”

MARMO, C. R. **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro**. Campinas. 226p. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil] – Universidade Estadual de Campinas. 2005.

6 CONCLUSÕES: d) **A presença do íon brometo na água permitiu concluir que este halogênio interage com o cloro, produzindo maiores quantidades de trihalometanos se comparado às amostras na sua ausência;**

e) **O íon brometo, além de interagir com mais intensidade com os precursores orgânicos, também promove modificações na especificação dos trihalometanos formados...**

ILYAS, H.; MASIH, I.; VAN DER HOEK, J. P. Review Disinfection Methods for Swimming Pool Water: Byproduct Formation and Control. *Water*. v.10.n.797. 29p. 2018a.

EGMO - derivado clorado gerado no meio aquoso pelo processo de eletrólise de água salgada.

Tipo de DPB	Concentração µg.L ⁻¹ de DBP's formados por cloração com derivado clorado adicionado no meio aquoso (média ± desvio padrão)	Concentração µg.L ⁻¹ de DBP's formados por cloração com derivado clorado gerado no processo de eletrólise da água salgada (EGMO) (média ± desvio padrão)
THMs (TCM)	44 ± 55	85 ± 56
HAAs (DCAA/TCAA)	619 ± 633 / 470 ± 553	1373 ± 1908 / 816 ± 805
HANs (DCAN)	7,9 ± 6,9	17 ± 13

EGMO - technique an electric current (240–400 V) is passed through a salt brine solution (3000–6000 mg.l⁻¹) to produce oxidants. Trihalomethanes (THMs) // haloacetic acids (HAAs) // haloacetonitriles (HANs).

Fonte: ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a.

98

→ A primeira pesquisa a tratar do assunto foi de BEECH, DIAZ, ORDAZ, PALOMEQUE (1980) mostrou que os níveis de TTHM variaram de acordo com o tipo de piscina, e os valores encontrados foram os seguintes: i) piscinas com água doce a temperatura ambiente, 125 µg.L⁻¹ como valor médio e 430 µg.L⁻¹ como valor máximo; ii) piscinas de água salgada, 657 µg.L⁻¹ como valor médio e 1287 µg.L⁻¹ como valor máximo.

→ Outra referência que envolve a formação de subprodutos em água salgada é SILVA, FERNANDES (2004). No Capítulo 3, no livro “Água de Lastro e Bioinvasão”, no Porto do Forno em Arraial do Cabo/RJ, utilizando o hipoclorito de sódio (NaClO). As médias de concentrações de THM’s são extremamente altas, segundo os autores, os resultados inviabilizam o produto para o processo de desinfecção da água de lastro. Veja a conclusão da pesquisa: “... a formação do THM variou de 480 a 1600 µg.L⁻¹, inviabilizando o seu uso em tratamentos de água, mesmo em baixas concentrações de matéria orgânica”.

→ O NaClO obtido por eletrólise da água salgada é muito mais puro se comparado com a solução aquosa de hipoclorito de sódio que em conjunto com a mistura de gases oxidantes tem incrementada a capacidade de oxidação e em função disso leva a formação de concentrações maiores de DBP’s.

→ Essa afirmação se comprova pela pesquisa de DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017) cujos resultados obtidos mostraram que, com o emprego do derivado clorado obtido pelo processo de eletrólise ocorreu uma redução das demandas de cloro da ordem de 18% na etapa de pré-oxidação e de 30% na etapa de pós-cloração.

→ SEGUNDO DIAS (2018) NA PÁG. 110 SOBRE HGI: “...apresenta além do cloro ativo, o peróxido de hidrogênio em sua composição, que juntos aumentam o poder oxidante do produto...”

99

QUADRO 3- RESULTADOS com base nas tabelas apresentadas por (DIAS (2018), APÓS O PROCESSO DESINFECÇÃO PARA THM’S BROMADOS.

ÁGUA 1 - Tabela 20 – pág77 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 1.						
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	47,96	53,82	55,79	74,07
	CRL	mg/L Cl ₂	0,73	1,06	1,82	1,80
	pH	adimensional	6,79	7,45	6,47	6,28
THM	Bromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Dibromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Bromofórmio	µg/L	<0,01	2,30	<0,01	<0,01
	TOTAL THMbromado		<0,01	2,30	<0,01	<0,01
ÁGUA 2 - Tabela 22 – pág.83 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 2.						
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	48,96	80,99	50,39	84,07
	CRL	mg/L Cl ₂	2,18	1,07	1,66	1,08
	pH	adimensional	7,40	6,82	6,96	6,49
THM	Bromodichlorometano	µg/L	2,00	<0,01	<0,01	11,23
	Dibromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Bromofórmio	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	TOTAL THMbromado		2,00	<0,01	<0,01	11,23
ÁGUA 4 - Tabela 24 – pág87 (DIAS, 2018) - Tabela 24 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA 4.						
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	26,11	64,85	52,63	39,78
	CRL	mg/L Cl ₂	1,30	22,60	22,80	8,00
	pH	adimensional	8,90	8,28	7,42	7,01
THM	Bromodichlorometano	µg/L	15,05	74,32	32,97	52,37
	Dibromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Bromofórmio	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	TOTAL THMbromado		15,05	74,32	32,97	52,37
ÁGUA 3 - Tabela 26 – pág93 (DIAS, 2018) - Tabela 26 - Resultados médios (triplicata, n=3) da caracterização do efluente sanitário após o ensaio de dosagem única de 50 mg/L de CRL da solução-padrão para os quatro desinfetantes analisados em um tempo de contato de 24 horas para a ÁGUA 3						
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI
	Cloro dosado	mg/L Cl ₂	50,00	50,00	50,00	50,00
	CRL	mg/L Cl ₂	0,11	0,07	4,33	3,75
	pH	adimensional	7,49	7,58	7,11	6,55
THM	Bromodichlorometano	µg/L	5,10	2,74	53,60	33,89
	Dibromodichlorometano	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Bromofórmio	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	TOTAL THMbromado		5,10	2,74	53,60	33,89

100

O processo de desinfecção **que deve formar mais THM bromado** é o **HGIL**, pois é a eletrólise da água salgada para geração de NaClO, como indica a autora em pág. 34 na Figura 3, pois vai incorporar brometo no meio aquoso.

Os clorados orgânicos não possuem como contaminante na sua linha de produção qualquer produto bromado!!

Como o **DCIS** na **ÁGUA 3 (53,60 µg/L)** forma mais tTHMbr que o sistema **HGIL (2,74 µg/L)**?

Como o **DCIS** na **ÁGUA 2 (<0,01 µg/L)** forma a mesma quantidade que o **HGIL (<0,01 µg/L)**?

Como **ATIC ÁGUA 3 (33,89 µg/L)** forma mais que o sistema **HGIL (2,74 µg/L)**, ressaltando que o **pH do ATIC (6,65)** é mais baixo que pH do **HGIL (7,58)**?

Como **ATIC ÁGUA 2 (11,23 µg/L)** e o sistema **HGIL nada forma (<0,01)**? Ressaltando que o pH do ATIC (6,49) é mais baixo que pH do HGIL (6,82)?

COMO EXPLICAR EM 24h DE CONTATO

O **ATIC** → **6 x mais THM'sBr** que o NaClO (água sanitária) (>pH)

13 vezes mais THM'SBr que **HGIL** que adiciona cloreto de sódio ao meio?

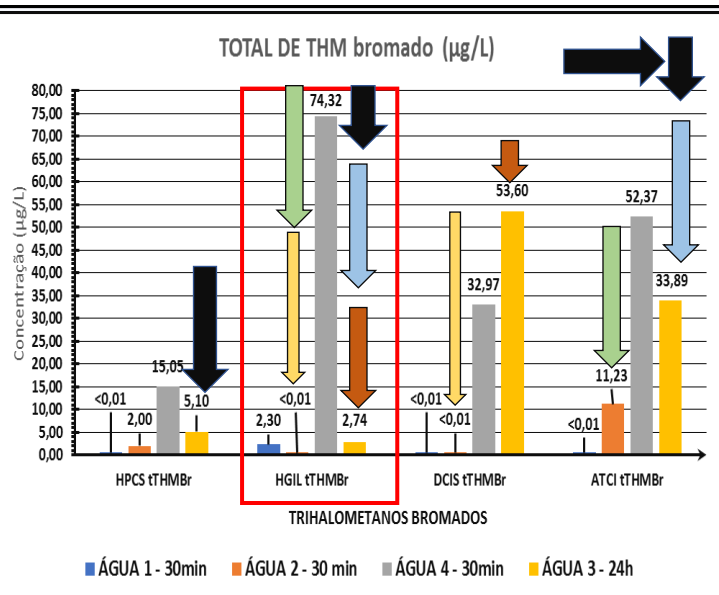


FIGURA 3- Gráfico comparativo dos resultados das análises obtidas por DIAS (2018), para o Tthm BROMADOS das amostras denominadas ÁGUA 1, ÁGUA 2, ÁGUA 3, ÁGUA 4 após desinfecção química.

101

PASCHOALATO, C. F. P. R. Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas. 291p. 2005. São Carlos. Tese [Doutorado em Engenharia Civil] – Universidade de São Paulo. São Carlos. 2005.

→ **DADOS DE PARTE DA TABELA 5.24, PÁG.101, RESULTADO DE SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS (SOH) (µg/L), THM's e AHA's, 25°C, COM PROCESSO DE OXIDAÇÃO utilizando o Ca(ClO)₂, concentração 15 mg Cl₂/L em água de cor aparente 200 uH.**

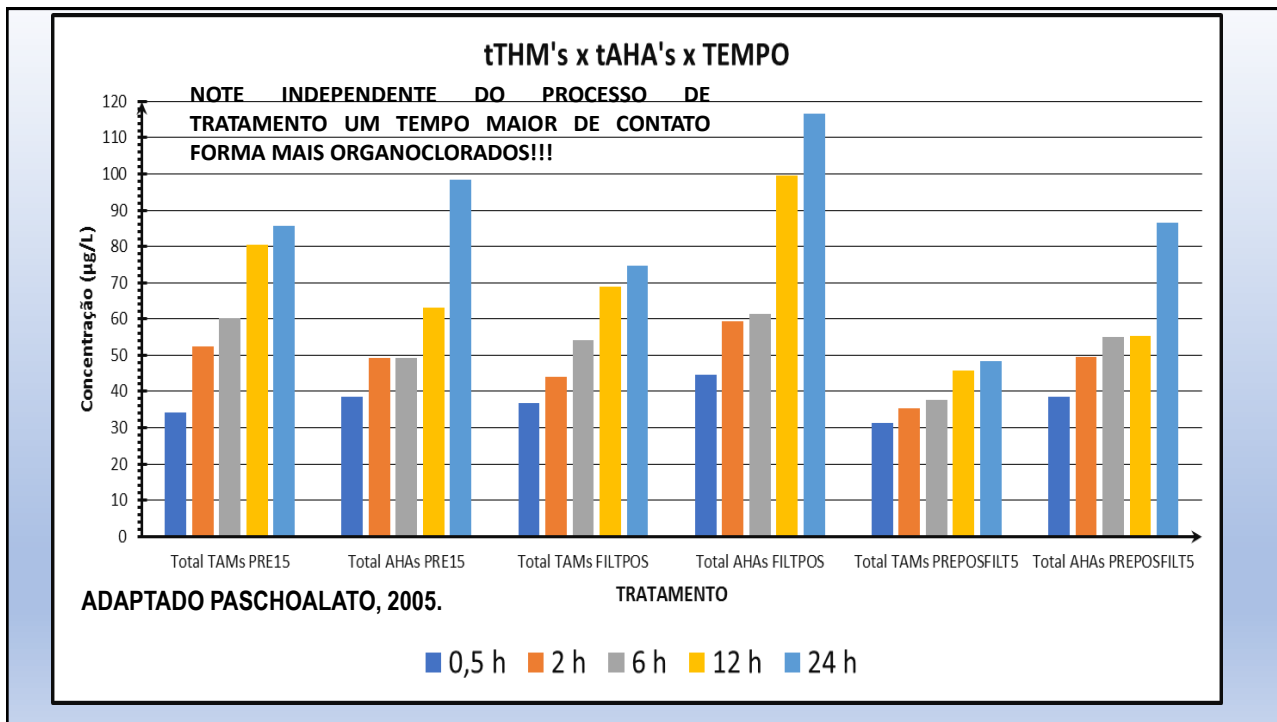
→ **DADOS DE PARTE DA TABELA 5.26, PÁG.107, RESULTADOS DE SUPRODUTOS DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO, FILTRAÇÃO EM PAPEL, PÓS CLORAÇÃO, INCUBAÇÃO A 15°C E O CÁLCULO DO PF 24h.**

→ **DADOS DE PARTE DA TABELA 5.27, PÁG.109, SUBPRODUTOS DA PRÉ-OXIDAÇÃO COM CLORO 5 mg Cl₂/L coagulação, filtração papel, pós cloração 5 mg Cl₂/L, incubação 24 h a 25°C, em µg/L.**

Subprodutos (µg/L)	0,5 h	2 h	6 h	12 h	24 h
Total TAMs PREC15	34,27	52,51	60,23	80,53	85,63
Total AHAs PREC15	38,59	49,22	49,35	63,23	98,37
Total TAMs FILTPOS	36,90	44,06	54,07	68,94	74,66
Total AHAs FILTPOS	44,69	59,49	61,37	99,64	116,70
Total TAMs PREPOSCFILTS	31,17	35,20	37,56	45,65	48,32
Total AHAs PREPOSCFILTS	38,64	49,40	55,01	55,38	86,59

PASCHOALATO, 2005.

102



103

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.13. n.3. pp.313-322. Julho/Setembro 2008.

SUBPRODUTOS (µg/L)	Sem coagulação		Com coagulação	
	Tempo (h)			
	0,5 h	24 h	0,5 h	24 h
Total TAM	36,90	74,46	29,64	31,17
Total HAN	5,71	14,73	3,60	7,21
Total HC	3,31	3,98	2,42	3,38
Total AHA	44,69	116,70	38,54	86,59

TAM – Trialometanos HAN – Haloacetoneitilas HC - Halocetonas AHA - Ácidos haloacéticos

➔ INDEPENDENTE DO TIPO DE ORGANOCLORADO E DO TIPO DE TRATAMENTO

➔ AS CONCENTRAÇÕES DEPOIS DE **24 horas DE CONTATO TEM QUE SER MAIORES** QUE AS CONCENTRAÇÕES DEPOIS DE 30 minutos de CONTATO.

➔ QUANTO MAIOR O TEMPO DE CONTATO MAIOR A CONCENTRAÇÃO DE ORGANOCLORADOS.

104

QUADRO 4- RESULTADOS com base nas tabelas apresentadas por DIAS (2018), APÓS O PROCESSO DESINFECÇÃO PARA O TOTAL DE THM's FORMADOS.

ÁGUA-1 - Tabela 20 - pág77 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA-1.										
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI				
	SOH totais	µg/L	469,32	5,61	308,06	78,51				
ÁGUA-2 - Tabela 22 - pág.83 (DIAS, 2018) - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA-2.										
	SOH totais	µg/L	66,07	5,33	165,91	192,69				
ÁGUA-4 - Tabela 24 - pág87 (DIAS, 2018) - Tabela 24 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de demanda de cloro (30 minutos) para os quatro desinfetantes para a ÁGUA-4.										
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI				
	SOH totais	µg/L	675,80	816,88	485,44	2967,77				
ÁGUA-3 - Tabela 26 - pág93 (DIAS, 2018) - Tabela 26 - Resultados médios (triplicata, n=3) da caracterização do efluente sanitário após o ensaio de dosagem única de 50 mg/L de CRL da solução padrão para os quatro desinfetantes analisados em um tempo de contato de 24 horas para a ÁGUA-3										
Família	Parâmetros após 24 horas	Unidades	Hipoclorito de sódio	HGIL	DCIS	ATCI				
			Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
	SOH totais	µg/L	177,11	75,51	213,54	40,27	1.303,00	27,03	1.120,37	43,45

105

→ Na formação dos THM's totais para **HPCS** Não existe uma coerência de níveis de formação para **30 minutos** e para **24 h DE CONTATO**.

TODAS AS ÁGUAS 3 (COR AMARELA) COM TODOS OS PRODUTOS DEVERIAM TER OS MAIORES VALORES!!

VEJAM OS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS NENHUMA DAS PESQUISAS APRESENTADAS ANTERIORES INDICOU NÍVEIS TÃO ALTOS DE SOH totais!

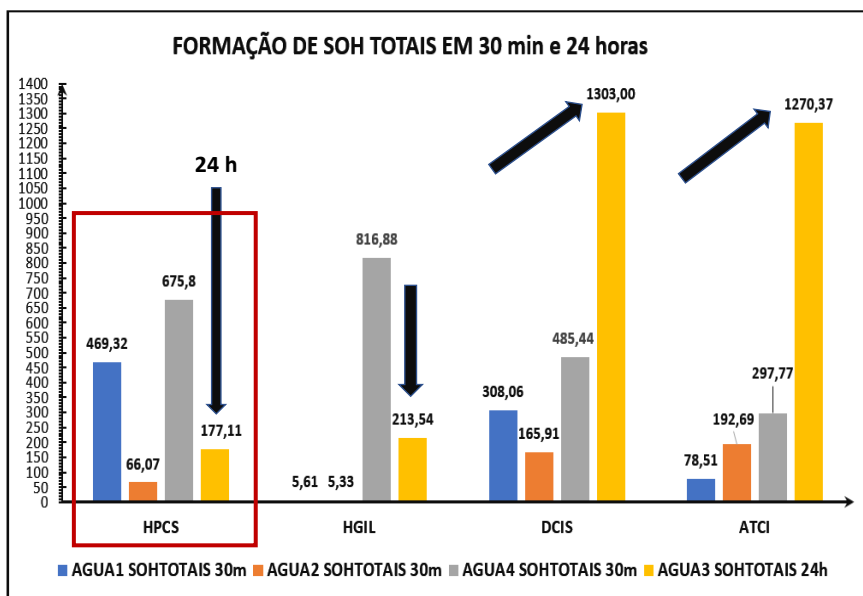


FIGURA 4- Gráfico comparativo dos resultados das análises obtidas por DIAS (2018), para o TOTAIS DE THM's das amostras denominadas ÁGUA 1, ÁGUA 2, ÁGUA 3, ÁGUA 4 após desinfecção química.

106

QUADRO 5 – RESULTADOS PARA SOH TOTAIS PARA 30 MIN E 7 DIAS DE CONTATO, SOMENTE PARA ÁGUA 1 E ÁGUA 4.

ÁGUA 1 - Tabela 28 – pág98/99 (DIAS, 2018) - Tabela 28 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de Potencial de Formação de SOH de 7 dias para os quatro desinfetantes clorados analisados para a ÁGUA 1								
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio			HGIL		
			To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To	To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To
	Dosagem de cloro	mg/L Cl ₂		69,27			269,09	
	Cloro residual livre	mg/L Cl ₂	12,40	3,90		10,50	6,30	
	SOH totais	µg/L	634,45	2.456,07	1.821,62	36,07	185,26	149,19
Família	Parâmetros	Unidades	DCIS			ATCI		
			To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To	To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To
	Dosagem de cloro	mg/L Cl ₂		69,74			121,21	
	Cloro residual livre	mg/L Cl ₂	7,30	5,25		23,00	23,00	
	SOH totais	µg/L	314,45	2.083,47	1.769,02	183,32	1.859,47	1.676,15
ÁGUA 4 - Tabela 30 – pág102/103 (DIAS, 2018) - Tabela 30 - Resultados dos parâmetros analisados após seleção do frasco no ensaio de Potencial de Formação de SOH de 7 dias para os quatro desinfetantes clorados analisados para a ÁGUA 4								
Família	Parâmetros	Unidades	Hipoclorito de sódio			HGIL		
			To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To	To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To
	Dosagem de cloro	mg/L Cl ₂		87,04			64,85	
	Cloro residual livre	mg/L Cl ₂	49,20	63,40		22,60	20,21	
	SOH totais	µg/L	2.547,06	2.464,20	82,86	816,88	1.860,22	1.043,34
Família	Parâmetros	Unidades	DCIS			ATCI		
			To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To	To (30 min)	Tr (7 dias)	PF= Tr - To
	Dosagem de cloro	mg/L Cl ₂		52,63			39,78	
	Cloro residual livre	mg/L Cl ₂	22,80	20,70		8,00	6,40	
	SOH totais	µg/L	485,44	1.667,09	1.181,65	2.967,77	1.396,18	-1.571,59

107

FIGURA 5 – GRÁFICO PARA SOH TOTAIS PARA 30 MIN E 7 DIAS DE CONTATO, SOMENTE PARA ÁGUA 1 E ÁGUA 4.

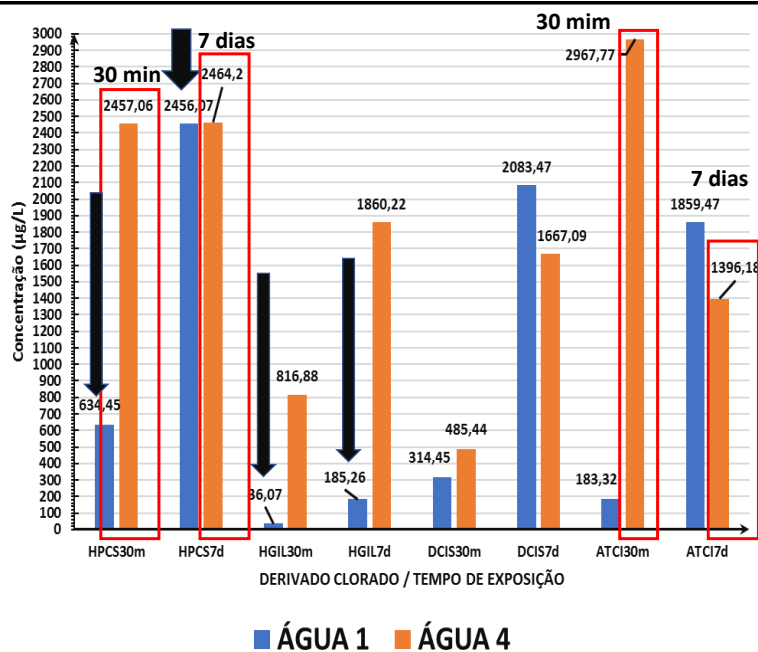
AS REFERÊNCIAS INDICAM QUE O MAIOR TEMPO DE CONTATO FORMA MAIS SOH'S

COMO EXPLICAR:

ATIC → ÁGUA 4 - 30 min forma mais SOH's que em 7 dias

HPCS → ÁGUA 4 - 30 min forma SOH's ≅ que em 7 dias

COMO PROCESSO **HGIL** COM GERAÇÃO DE NaClO com maior poder de oxidação forma níveis tão baixos, por exemplo, na ÁGUA 1, SE COMPARADO com o NaClO proveniente da água sanitária?? NaClO (30 min) forma 17 vezes mais que HGIL. NaClO (7 DIAS) forma 13 vezes mais que HGIL.



108

AUMENTO DA MATERIA ORGÂNICA MEIO AQUOSO COM O USO DE DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

- CHAMA MUITA ATENÇÃO QUE A AUTORA NO **ITEM REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** AFIRMA QUE OCORRE O INCREMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E DISSOLVIDOS EM ÁGUA OU EFLUENTE TRATADO QUANDO UTILIZAM **OS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS** **“SEM CITAR A REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA”** QUE SUSTENTA A AFIRMAÇÃO!

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.6 DESINFETANTES CLORADOS

PÁG. 35 -

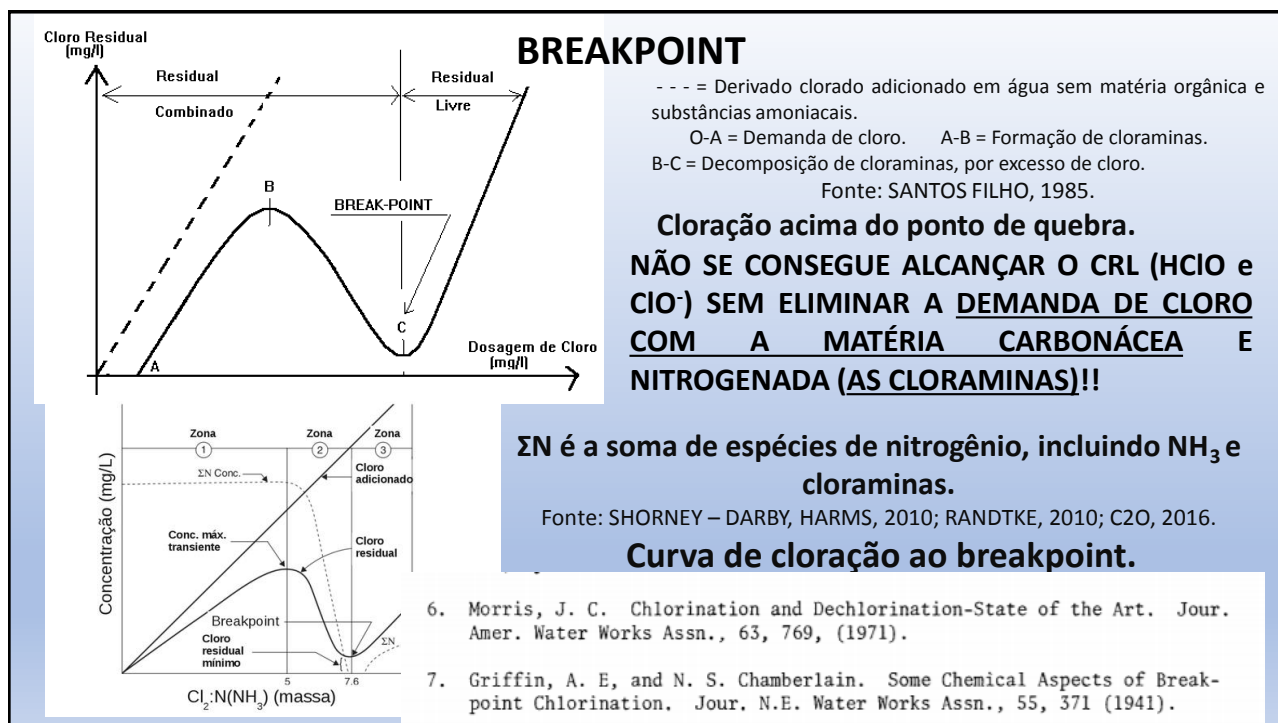
*“...além do incremento da concentração de **carbono orgânico total e dissolvido** que os derivados clorados orgânicos **provocam na água ou efluente tratado...**”*

3.3.2.1 Influência do tipo de desinfetante a ser usado

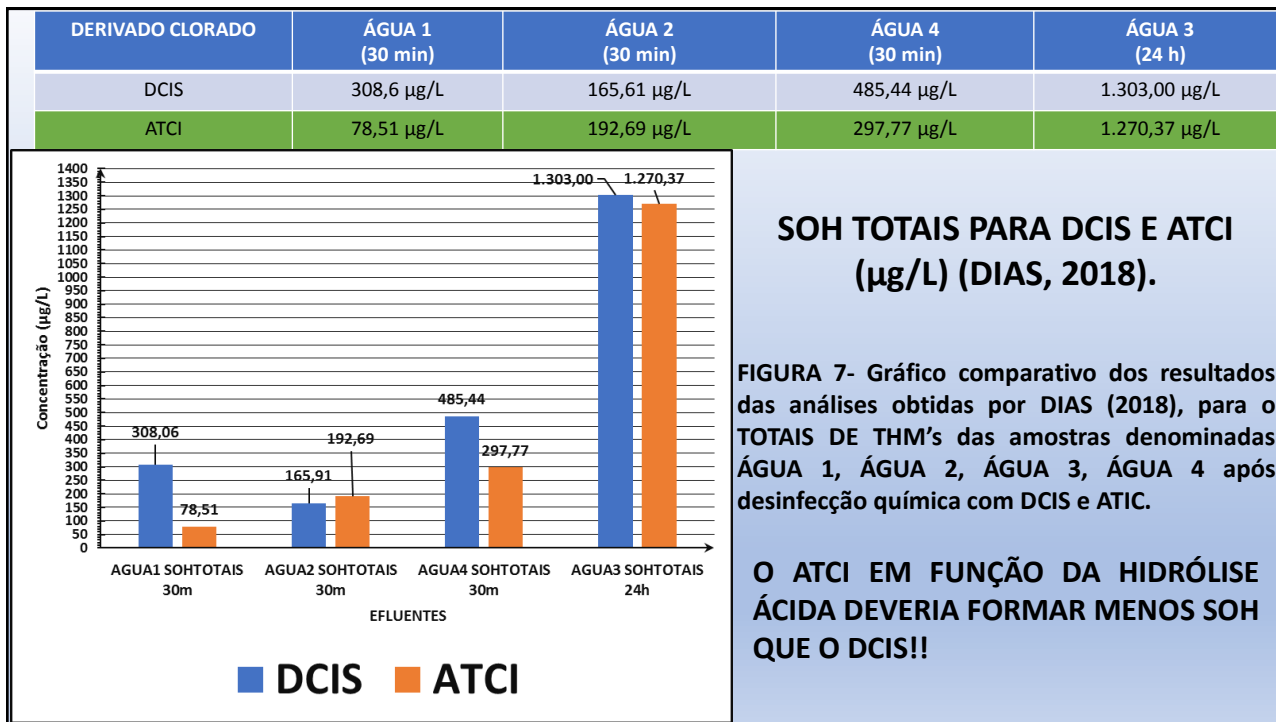
PÁG. 20

A dosagem de cloro para **a qual ocorreria a oxidação de toda a amônia disponível** é denominada **“dosagem ao Break Point”**, pois, **daí em diante, com aumento da dosagem de cloro aplicado, há aumento igual da concentração de cloro residual livre.**

109



110



113

QUADRO 188- Resultados obtidos para THM's na oxidação de matéria orgânica com **ácido tricloroisocianúrico (10 e 20 mg/L)** "com" e "sem" pré-oxidação com $KMnO_4$.

Tempo de contato (h)	Com pré-oxidação ATIC (mg CRL/L)		Com pré-oxidação $KMnO_4$ (3,5 mg/L)	
	10 mg CRL/L	20 mg CRL/L	10 mg CRL/L	20 mg CRL/L
0,5	< 5	< 5	< 5	< 5
2	7,88	12,40	< 5	< 5
6	15,63	16,61	< 5	< 5
12	17,09	17,36	< 5	< 5
24	18,75	18,08	< 5	< 5
30	16,65	22,58	< 5	< 5
42	15,89	23,59	< 5	< 5
120	36,00	43,60	< 5	< 5

Fonte: PASCHOALATO, DI BERNADO, FERREIRA, SOARES, LATANZE, OLIVEIRA JÚNIOR, 2003.

Afirma PASCHOALATO, DI BERNADO, FERREIRA, SOARES, LATANZE, OLIVEIRA JÚNIOR(2003), na conclusão: que na utilização **do ácido tricloroisocianúrico – ATIC** e $KMnO_4$: "**Não houve formação significativa de trihalometanos com uso de permanganato de potássio, tendo resultado valores inferiores a 5 µg/L para todas amostras analisadas**".

QUADRO 187- Resultados obtidos em µg/L de subprodutos após pré-oxidação com **hipoclorito de cálcio (HPC) (5 mg/L)** e com permanganato de potássio (3,5 mg/L), coagulação com sulfato de alumínio, filtração e pós-cloração.

COH	Pré-oxidação HPC (5,0 mg/L)				Pré-oxidação $KMnO_4$ (3,5 mg/L) + POS (5 mg/L)					
	Tempo de contato (h)				Tempo de contato (h)					
	0,5	2	6	12	0,5	2	6	12	24	
THM	31,17	35,20	36,30	45,65	48,32	21,92	22,77	24,71	30,39	30,78
CHD	14,77	14,94	17,57	23,30	27,32	13,38	13,55	18,46	19,88	20,99
DCA	3,60	4,31	5,31	7,46	7,21	1,94	2,33	2,45	3,12	3,26
TCP	2,42	3,83	3,00	3,61	3,38	1,50	1,67	1,63	1,88	2,00
AHA	38,28	49,40	55,01	55,38	86,59	5,32	14,71	6,45	24,78	19,35
ToCl	90,24	107,6	117,1	135,4	172,8	44,36	70,36	53,7	80,35	76,38

Fonte: Adaptado de PASCHOALATO, WIECHETECK, LATANZE, TRIMAILOVAS, DI BERNADO, 2005.

HPC = Hipoclorito de cálcio COH = Compostos Orgânicos Halogenados THM = trihalometanos CHD = Cloro hidrato DCA = dicloroacetnitrila
TCP = 1,1,1-tricloropropanona AHA = ácidos haloacéticos ToCl = TOTAL DE ORGANOCORADOS FORMADOS

114

A PESQUISA DE OLIVEIRA (2013), COMPAROU com a variação das dosagens de hipoclorito de cálcio (inorgânico) e dicloroisocianurato de sódio (orgânico) de 2 a 5,0 mg/L, em água tratada do Rio Paraguaçu/Bahia, a formação de THM's, com 30 minutos de contato.

Quadro 185- Resultados da formação de THM's quando da utilização de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e DCIS (Dicloroisocianurato de sódio).

Dosagem de clorados (mg/L)	Formação de THM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DCIS ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Diferença de formação de THM em % entre os derivados clorados
2	80,3	45,7	56,91%
3	98,7	65,8	66,67%
5	101,9	69,6	68,30%

Fonte: OLIVEIRA (2013)



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

PAULO VÍTOR ALBANO

UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO
(ATCI) NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO
DE LAGOA FACULTATIVA: AVALIAÇÃO DA
FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS (TAMs)

Orientador: Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO PAULO VÍTOR ALBANO E ORIENTADO PELO PROF. DR. BRUNO CORAUCCI FILHO.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2014

115

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (ALBANO, 2014)

3.13. FORMAÇÃO de subprodutos da desinfecção por cloração

PÁG.26 A reação química de ácido tricloroisocianúrico com a água resulta na formação de três moléculas de ácido hipocloroso mais uma molécula de ácido isocianúrico conforme apresentado na equação 3.14. Segundo Macedo (2003), a probabilidade de formação de Trialometanos com o uso dos derivados clorados de origem orgânica é muito pequena ou nula.

PÁG.34 Macedo (2003) observou que a probabilidade de formação de TAMs é muito pequena ou nula quando utilizado ácido tricloroisocianúrico na cloração. Em relação ao ácido cianúrico resultante da hidrólise do ácido tricloroisocianúrico, que é largamente empregado como estabilizante do cloro principalmente no tratamento de piscinas, não tendo sido encontrados relatos de efeitos prejudiciais provocados pelo mesmo.

SILVA, G.H.R. Formação de aldeídos e Trialometanos na desinfecção por ozonização, cloração e ozonização de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário. 2008. 401 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SUNDEFELD, G.C. Pós-Tratamento de efluentes de reatores UASB visando o uso agrícola. 2012. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PÁG.82 A reduzida formação de TAMs, sempre menor que 3,0 $\mu\text{g/L}$ obtida neste estudo concorda com os resultados de Silva (2008) e Sundefeld Júnior (2012), pois resultam de pesquisas realizadas em condições semelhantes e também concorda com o observado por Macedo (2003) que a probabilidade de formação de trialometanos é muito pequena ou nula no caso de cloração utilizando ATCI. Quanto ao proposto por

PÁG.86 Conforme mencionado em capítulos anteriores, como um produto clorado o ATCI tem sua ação desinfecante baseada nos mesmos mecanismos de outros produtos clorados e a similaridade dos resultados descrita anteriormente confirma esta informação. Portanto, o diferencial da desinfecção com o ATCI é a facilidade operacional, a aplicação sem uso de energia elétrica e a possibilidade de não formar subprodutos, conforme previsto por Macedo (2003).

MACÉDO, J. A. B. Subprodutos do processo de desinfecção de água pelos derivados clorados - Disinfection byproducts - DBP, Juiz de Fora, Minas Gerais: Macédo, 2001.

MACÉDO, J. A. B. Barra, M. M. Processos de desinfecção em derivados clorados orgânicos em águas para abastecimento público - Encontro Mineiro de Ensino de Química, Universidade Federal de Viçosa, 2003.

116

Vol.2, No.2, 68-78 (2010)
doi:10.4236/ns.2010.22011

Natural Science

Disinfection of swimming pools with chlorine and derivatives: formation of organochlorinated and organobrominated compounds and exposure of pool personnel and swimmers

Maria-Cristina Aprea, Bruno Banchi, Liana Lunghini, Massimo Pagliantini, Antonio Peruzzi, Gianfranco Sciarra

Laboratorio di Sanità Pubblica Area Vasta Toscana Sud Est, Azienda USL 7, Siena, Italy; maaprea@tin.it, c.aprea@usl7.toscana.it



A pesquisa APREA, BANCHI, LUNGHINI, et al (2010), cujos resultados mostram que a formação de TTHM's pelos derivados clorados orgânicos varia de 1,5 a 5 vezes menor quando comparada com a formação de TTHM's pelos derivados clorados inorgânicos.

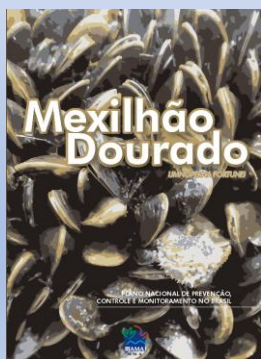
BELEZA, V. M. História das Piscinas e das suas Condições Sanitárias. Porto: Osminergia, Projetos, Equipamentos e Sistemas, Ltda. 581p. 2014.

BELEZA (2014), ressalta que, com o uso de DCIS a concentração de THM's é quase 4 vezes menor.

117

CLAUDI, R.; OLIVEIRA, M. D. Chemical strategies for the control of golden mussel. **IN:** Boltovskoy, D. (Ed.). *Limnoperna fortunei - the ecology, distribution and control of a swiftly spreading invasive fouling mussel*. New York: Springer. pp. 417-442. 2015b.

PEREIRA, D.; TARGINO, C. H.; OLIVEIRA, E. C.; et al. Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-Dourado (*Limnoperna fortunei*) no Brasil. Brasília: Ministério do Meio Ambiente / Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis / Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 48p. 2018. Disponível em: <http://ibama.gov.br/phocadownload/biodiversidade/mexilhao-dourado/2019/2019-05-14-mexilhao_dourado-v1.pdf>. Acesso em 26 de agosto de 2019.



O Dicloro Isocianurato de Sódio Anidro (CAS 2893-78-9) (IBAMA, 2015b) é aplicado sobre as larvas do mexilhão-dourado. Segundo Claudi & Oliveira (2015b), consiste em aplicações com a liberação lenta e constante de cloro, em baixas concentrações, com nenhuma formação de trihalometanos (Tabela 5).

(Macedo, J.A.B. 2017. O estado da arte: Dicloroisocianurato de sódio pastilhas x Dicloroisocianurato de sódio pastilhas efervescentes para desinfecção de água em caminhões tanques. Revinter 10: 20-45)

(Macedo, J.A.B.; Andrade, N.J.; Chaves, J.B.P.; Araújo, J.M.A. Coelho Silva, M.T.; Jordão, C.P. 1999. Formação de trihalometanos em soluções sanitizantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes 54:216-230.)

118

(DIAS, 2018)

3 REVISÃO DA LITERATURA - PÁG. 35 3.6 DESINFETANTES CLORADOS

Segundo pesquisa de Macêdo (1997), um aspecto importante com relação à saúde pública e que contribui para o uso de derivados clorados orgânicos, é a sua capacidade de **reduzir a possibilidade de formação de THM em comparação com os derivados clorados inorgânicos.**

ESTÁ CORRETO IGUAL AFIRMAÇÃO QUE CONSTA NAS MINHAS PUBLICAÇÕES!!

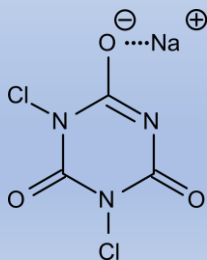
Entretanto, o autor foi infeliz em sua conclusão, visto que a possível diminuição na taxa de formação de THM não exclui a possibilidade de formação de outros SOH não inseridos na Portaria PCR nº 5 (2017) ou ainda desconhecidos, além do incremento da concentração de carbono orgânico total e dissolvido que os derivados clorados orgânicos provocam na água ou efluente tratado.

119

3 REVISÃO DA LITERATURA - PÁG. 35 (DIAS, 2018) 3.6 DESINFETANTES CLORADOS

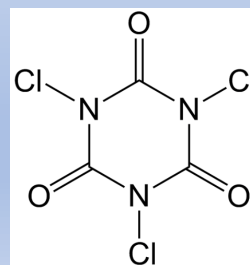
No entanto, o contato de precursores com desinfetantes clorados de qualquer categoria leva à formação de diversos SOH, como apresentado na Tabela 7 do item 3.4.1, e não se restringe apenas à formação de THM como mencionado no trabalho de Macedo (1997).

E depois, como os compostos orgânicos clorados (DCIS e ATCI) possuem carbono em sua estrutura química, cuida-se que é esse carbono molecular que provoca o incremento da concentração de COT e COD na água ou efluente tratado.

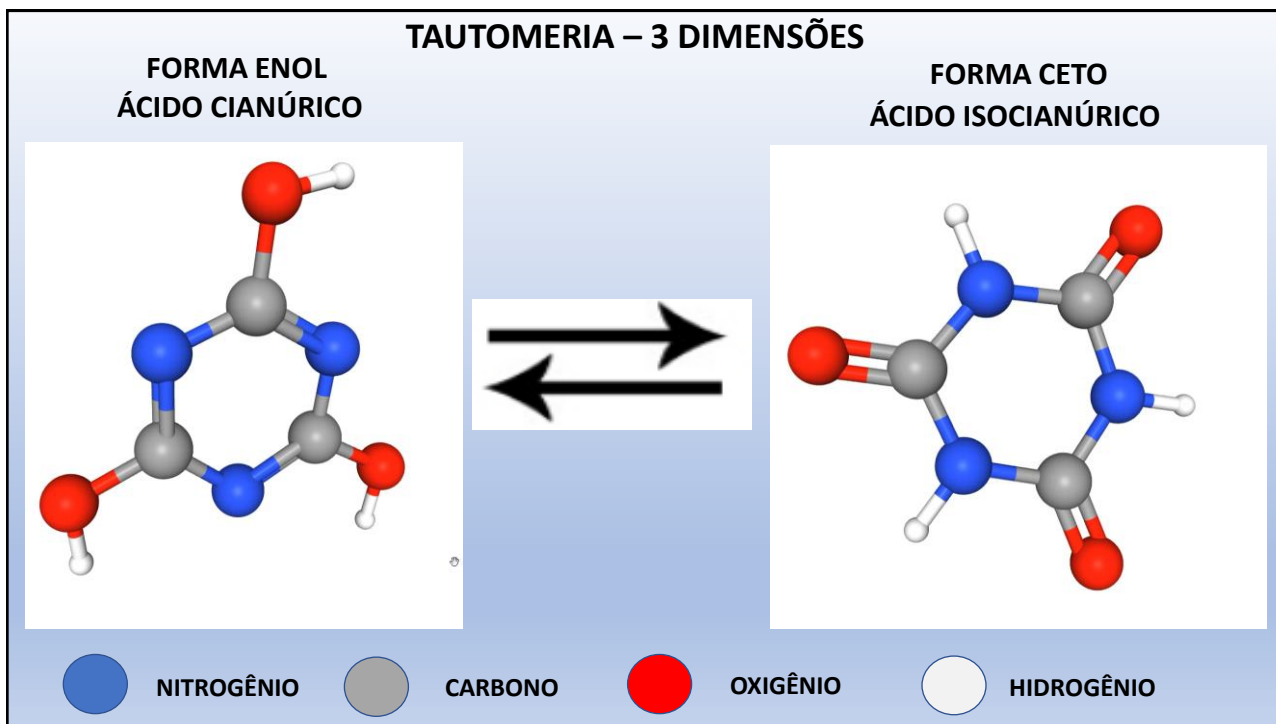


PARA OBTER O DITO "CARBONO MOLECULAR" DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DO DCIS E ATCI, ESSAS CONFORMAÇÕES QUÍMICAS DEVEM SER QUEBRADAS! ESSAS ESTRUTURAS SÃO ESTABILIZADAS PELA PRESENÇA DA TAUTOMERIA (TIPO DE ISOMERIA).

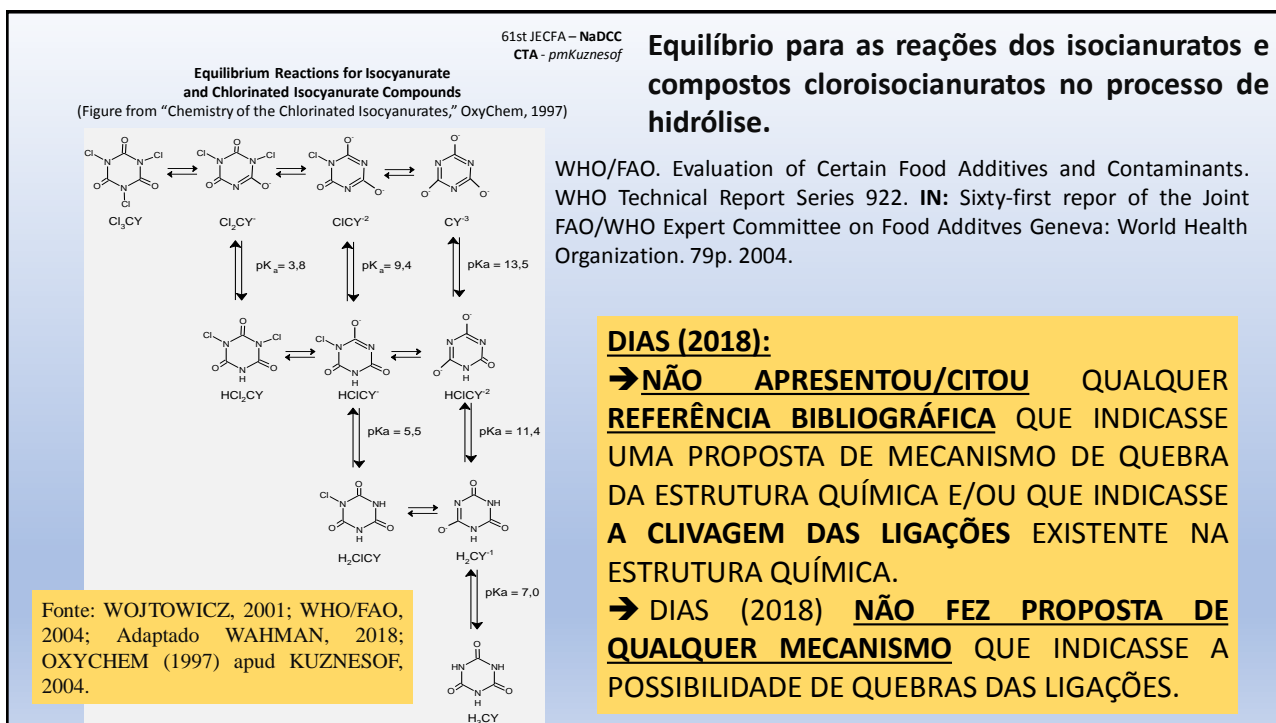
AFIRMO: NAS CONDIÇÕES DE UM EFLUENTE SANITÁRIO ESSA QUEBRA NÃO OCORRE!!



120



121



122

EPA

**Chlorinated Cyanurates
(Dichlor & Trichlor)**
Water Chemistry Implications

David G. Wahman
Research Environmental Engineer
National Risk Management Research Laboratory
U.S. Environmental Protection Agency
Cincinnati, Ohio, United States

*EPA Small Systems Webinar Series
January 30, 2018*

EPA **Cyanuric Acid (H₃Cy)**

Cyanuric Acid (enol form) Isocyanuric Acid (keto form)

• "Cy" = Cyanurate structure → H₃Cy

EPA **Chlorinated Cyanurates**

Trichlor Cl₃Cy

↓

HCl₂Cy ⇌ Cl₂Cy⁻ **Dichlor**

↓

H₂ClCy ⇌ HClCy⁻ ⇌ ClCy²⁻

↓

Cyanuric Acid H₃Cy ⇌ H₂Cy⁻ ⇌ HCy²⁻ ⇌ Cy³⁻

Chlorinated Cyanurates

+ Free Chlorine ↑

↑ pH →

- 10 chemical species (6 with chlorine)
- 12 equilibrium equations (9 independent)
- Cy + free chlorine ⇌ chlorinated cyanurates
- Free chlorine is disinfectant

EPA Public Access

Author manuscript
AWWA *Water Sci.* Author manuscript available in PMC 2020 April 15.

About author manuscripts [Submit a manuscript](#)

Published in final edited form as:
AWWA Water Sci. 2019 ; 1(2) : . doi:10.1002/aws2.1133.

Chlorinated Cyanurates in Drinking Water: Measurement Bias, Stability, and Disinfectant Byproduct Formation

David G. Wahman, Ph.D., P.E.¹, Matthew T. Alexander, P.E.², and Alison G. Dugan, P.E.²
¹United States Environmental Protection Agency, Office of Research & Development, Cincinnati, OH 45268

(WAHMAN, MATTHEW, DUGAN, 2019)

123

CONSEGUE QUEBRAR A ESTRUTURA QUÍMICA??

QUAIS CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA A QUEBRA DA ESTRUTURA QUÍMICA?

O QUE FORMA SE OCORRE A QUEBRA?

WOJTOWICZ, J. A. Oxidation of Cyanuric Acid with Hypochlorite. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. v.4. n.2. pp. 23–28. 2001.

OXIDAÇÃO DO ÁCIDO CIANÚRICO POR CRL, CONCENTRAÇÃO DO ACY = 1.714 ppm, concentração de mg Cl₂/L (CRL) 4.574 ppm

O MÁXIMO PERMITIDO
ÁGUA POTÁVEL É 5 mg
Cl₂/L (5 ppm).
PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO
Nº 5/2017

pH	Oxidation Rate %/hr
7.5	8
9.5	25

↑

$$2(\text{HNCO})_3 + 9\text{ClO}^- \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{CO}_2 + 9\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$$

124

3 REVISÃO DA LITERATURA - PÁG. 35 3.6 DESINFETANTES CLORADOS

ÚLTIMA PÁG. CONCLUSÃO PÁG.65 - MACEDO (1997)

Entretanto, o autor foi infeliz em sua conclusão, visto que a possível diminuição na taxa de formação de THM não exclui a possibilidade de formação de outros SOH não inseridos na Portaria PCR nº 5 (2017) ou ainda desconhecidos, além do incremento da concentração de carbono orgânico total e dissolvido que os derivados clorados orgânicos provocam na água ou efluente tratado. (DIAS, 2018)

No entanto, o contato de precursores com desinfetantes clorados de qualquer categoria leva à formação de diversos SOH, como apresentado na Tabela 7 do item 3.4.1, e não se restringe apenas à formação de THM como mencionado no trabalho de Macedo (1997). (DIAS, 2018)

PÁG. 65/4º§ – CONCLUSÃO MACEDO, 1997.

→ A ocorrência de picos a níveis de traços de substâncias desconhecidas nos cromatogramas das soluções de DCIS sugere pesquisas adicionais para se estudar a possibilidade de formação de outros subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública. ¶

Por outro lado, não foi estabelecida uma inter-relação entre a concentração de cloreto e a formação de THM. Os resultados encontrados para cloreto, expressos em mg de Cl⁻ L⁻¹, foram 7,68 na ETA e 7,02 na IA, quando na desinfecção usou-se a pré-cloração com HPCS. A concentração de cloreto foi 6,95 e 7,00 mg de Cl⁻ L⁻¹ para os pontos de amostragem já mencionados, quando na desinfecção usou-se o processo de pós-cloração com HPCS.

Entende-se ainda, que o ligeiro aumento dos valores de pH de 5,87 para 6,36 das amostras coletadas na ETA para as da IA, quando o processo de desinfecção foi a pré-cloração com HPCS, e de 5,83 para 6,17 no processo de pós-cloração não contribuiu com o aumento da formação de THM da ETA para IA.

Além disso, constatou-se que cianetos liberados em solução pelo DCIS é irrelevante no aspecto de saúde pública. A legislação vigente indica como valor máximo permitido (VMP) dessa substância na água potável 0,1 mg de CN⁻ L⁻¹. O valor máximo obtido foi 0,01 mg L⁻¹ para amostras de água na ETA após cloração com HPCS, as demais amostras apresentaram valores inferiores.

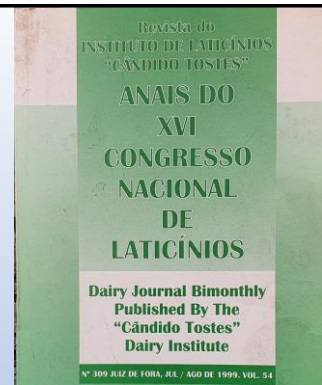
A ocorrência de picos a níveis de traços de substâncias desconhecidas nos cromatogramas das soluções de DCIS sugere pesquisas adicionais para se estudar a possibilidade de formação de outros subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública.

Os resultados confirmam a necessidade de monitoramento da formação de THM usando-se amostras coletadas na caixa de partida das ETAs e em pontos da rede de distribuição de água, conforme já recomendado pela Portaria nº 35, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde.

Ficaria, portanto, a ser necessária uma reformulação do valor máximo permitido (VMP) pela Portaria nº 36/90, no que se refere à concentração de THM, devido à sua importância para a saúde pública. Propõe-se a adoção do nível utilizado pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) dos USA, que a partir de 1993 recomenda para THM 0 µg L⁻¹.

1999

→ A ocorrência de picos a níveis de traços de substâncias desconhecidas nos cromatogramas das soluções de DCIS sugere pesquisas adicionais para se estudar a possibilidade de formação de outros subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública. ¶



FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM SOLUÇÕES SANIFICANTES UTILIZADAS NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO INDUSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO

Formation of trihalomethanes in disinfection solutions used in food industries disinfection process.

* MACEDO, J. A. B. ** ANDRADE, N. J. *** CHAVES, J. B. P. *** ARAUJO, J. M. A. ** COELHO SILVA, M. T. **** JORDÃO, C. P.

- * Prof. Departamento de Alimentos e Toxicologia / FFB / UFJF
- Prof. Centro Tecnológico / Instituto Laticínios Cândido Tostes
- Doctor Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
- ** Prof. Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV
- Doctor Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
- *** Prof. Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV
- Ph. D. Ciência de Alimentos
- **** Prof. Departamento de Química / UFV
- Ph. D. Química Analítica

ANALIS DO XVI CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS

→ A ocorrência de picos a níveis de traços de substâncias desconhecidas nos cromatogramas das soluções de DCIS sugere pesquisas adicionais para se estudar a possibilidade de formação de outros subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública.

ABSTRACT

The formation of trihalomethanes (THM) was evaluated after using three processes of water disinfection at Páços d'Antas in Juiz de Fora water supply station (WSS): pre-chlorination with sodium hypochlorite (HPCS), post-chlorination with HPCS and dichloroisocyanurates (DCIS). Water samples were collected in a reservoir as well as in a site of the distribution net (Food Intake). The formation of these compounds was also evaluated in solutions of DCIS at concentration levels used in the microbial control of vegetable surfaces from food service distribution (FS). The solutions were prepared using water from WSS, collected after disinfection. The concentrations of THM were measured by gas chromatography using a capillary column and microinjection in solid phase (SPME). It was observed the formation of THM in both pre and post-chlorination with HPCS, in high levels at the sampling sites. In pre-chlorination with HPCS, the concentrations of total trihalomethanes (THM) at samples of WSS and FI reached the values of 117,52 and 220,94 µg/L, respectively. On the other hand, after the disinfection using post-chlorination with HPCS, the concentrations of THM in the sampling sites were 55,67 for WSS and 74,01 µg/L for FI. The Test 1^o results showed that the level of trichloro-

- BIBLIOGRAFIA**
- ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. *Journal of Applied Toxicology*, v.2, n.3, p.155-166, 1982.
 - AMBERGER, K., BAUMGÄRTNER, B. Generation and monitoring of chlorine dioxide in drinking water and industrial water treatment applications. *Wägen + Dosieren*, v.1, p.1-8, 1995.
 - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION-AWWA. *Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water*. Washington, D.C., 1982. 250p.
 - ARAÚJO, J. M. A. *Química de Alimentos - teoria e prática*. Viçosa, UFV, Imprensa Universitária, 1995. 335p.
 - ARTHUR, C. L., POTTER, D. W., BUCHHOLZ, K.D. et al. Solid-phase microextraction for the direct analysis of trihalomethane contaminants of drinking water in milk. *Environmental Health Perspectives*, v. 46, p.127-130, 1982.
 - BATALHA, B. L. A presença do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 10, 1979, Manaus. Anais... Manaus: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABS, 1979, p.4-6.
 - BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal American Water Works Association*, v.6, n.12, p.703-706, Dec. 1974.



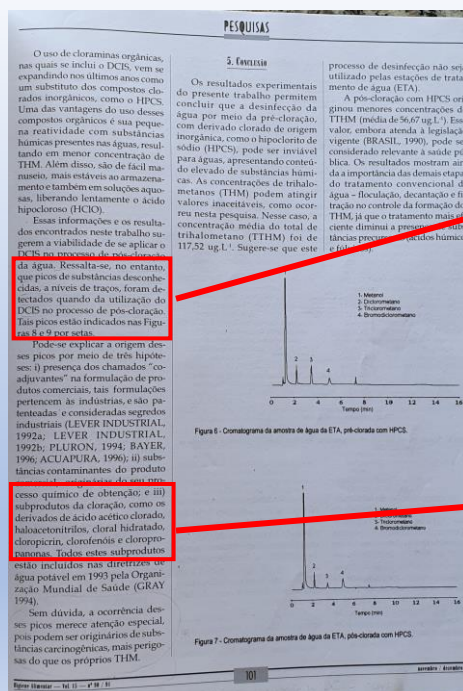
PEQUISAS

CLORAMINAS ORGÂNICAS, UMA SOLUÇÃO PARA EVITAR A FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO.

Jorge Antônio Barros de Macedo
Departamento de Alimentos e Toxicologia da Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Universidade Federal de Juiz de Fora, MG.

Nélio José de Andrade
Julio Maria Andrade de Araújo
José Benício Paes Chaves
Marco Túlio Coelho Silva
Departamento de Tecnologia de Alimentos Universidade Federal de Viçosa, MG.

Claudio Pereira Jordão
Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, MG.



... Ressalta-se, no entanto, que picos de substâncias desconhecidas, a níveis de traços, foram detectados quando da utilização do DCIS no processo de pós-cloração. Tais picos estão indicados nas Figuras 8 e 9 por setas.

iii) Subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetônitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e cloropropanonas.

127

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS
INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE

2018

PÁG. 40

Mexilhão Dourado

LIMNOPELMA FORTUNEI

PLANO NACIONAL DE PREVENÇÃO, CONTROLE E MONITORAMENTO NO BRASIL

IBAMA

Segundo Macedo (2017) esta substância apresenta baixa toxicidade, por isso é amplamente utilizado no tratamento de águas de piscinas. No entanto, há uma carência de estudos em diferentes níveis tróficos para avaliar a toxicidade na biota aquática. Macêdo et al. (1999) verificou picos em níveis de traços em cromatogramas de soluções de Dicloro Isocianurato de Sódio Anidro e sugeriu a necessidade de investigar a possibilidade de formação de subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetônitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública.

Macedo, J.A.B. 2017. O estado da arte: Dicloroisocianurato de sódio pastilhas x Dicloroisocianurato de sódio pastilhas efervescentes para desinfecção de água em caminhões tanques. Revinter 10:20-45.

Macêdo, J.A.B.; Andrade, N.J.; Chaves, J.B.P.; Araújo, J.M.A. Coelho Silva, M.T.; Jordão, C.P. 1999. Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes 54:216-230.

128

OPINIÃO PESSOAL

SERÁ QUE TODOS OS RESULTADOS DE PESQUISAS CIENTÍFICAS INTERNACIONAIS E NACIONAIS, DE DIFERENTES PROFISSIONAIS, DE NACIONALIDADES DIFERENTES, DE PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E ÉPOCAS DIFERENTES, EM PAÍSES DIFERENTES ESTÃO TODOS ERRADOS??

SERÁ QUE OS RESULTADOS DE TODAS AS DISSERTAÇÕES E TESES DEFENDIDAS NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 20 ANOS ESTÃO TODOS ERRADOS??

→ LÓGICAMENTE, NÃO ESTÃO ERRADOS!!

A DISSERTAÇÃO DE DIAS (2018) APRESENTA DIVERSOS RESULTADOS E CONCLUSÕES QUE SÃO VERDADEIROS “FAKE-NEWS DO CONHECIMENTO”!! NÃO TENHO DÚVIDAS!! VAI VIRAR ENFEITE DA ESTANTE!! INFELIZMENTE PARA DIAS (2018) FOI UMA GRANDE “PERDA FINANCEIRA” PORQUE O CURSO É PAGO E “UMA TREMENDA PERDA DE TEMPO”!!!

129

Quais os motivos na minha opinião de tantas não-conformidades em uma dissertação:

1- FALTOU REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, IGNOROU PESQUISAS, sequer leu algumas referências (Exemplo, minha Tese de Doutorado), faz afirmações sem sustentação de qualquer PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA:

→ Os Resultados apresentados confrontam afirmações que estão dentro do próprio texto da dissertação (EXEMPLOS: com relação ao pH x SOH, CRL x COD/COT, CONCENTRAÇÃO DE BROMETO, CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA).

→ Resultados obtidos são contrários “A TODAS” publicações científicas em nível nacional e mundial em diferentes periódicos, autores e épocas.

→ Resultados apresentados contradizem resultados de diversas dissertações (mestrado) e teses (doutorado), também de épocas, autores e universidades públicas diferentes. Fez um delineamento estatístico incompleto.

2- Faltou experiência de como fazer pesquisa científica dentro dos princípios de metodologia científica, o que, com certeza levou/provocou muitos erros experimentais:

→ possível contaminação de amostras e de equipamentos.

→ Interpretação/Avaliação completamente equivocada de resultados, pois a forma apresentada de tabelas com muitos dados dificultava a comparação entre eles e visualização das contradições.

→ utilização de produtos clorados que possuíam substância(s) química(s) para reduzir a concentração de princípio ativo ou para melhorar as características dos produtos, ou seja, com nível de qualidade baixo que interferem nos resultados e são inadequados para uma pesquisa científica.

→ Falta de imparcialidade/isenção na pesquisa científica e uma DOSE de prepotência, pensou “que sabia tudo”!

3. Falta de experiência e conhecimento científico na área da dissertação, não avaliou especificações químicas que eram importantes para sustentação de resultados, desconhecia o mecanismo da hidrólise de derivados clorados orgânicos (sequer o mencionou e não citou qualquer informação sobre o ácido cianúrico).

130

DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA

131

DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA

Empresas que utilizam dicloroisocianurato de sódio combinado com cloro gás (PROCESSO DE DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA), processo desinfecção secundária, ano, município, volume tratado e volume total tratado de água.

Empresa	DATA	Município	Volume tratado
EMASA	Janeiro/2005	Itabuna	605 L/s
SAAE Valença	Janeiro/2005	Valença	160 L/s
SAAE Juazeiro	Setembro/2005	Juazeiro	480 L/s
EMBASA (ETA Ilhéus)	Janeiro/2007	Ilhéus	700 L/s
EMBASA (ETA Ilhéus-Centro)	Janeiro/2010	Ilhéus	200 L/s
EMBASA (ETA Vitória da Conquista)	Janeiro/2007	Vitória da Conquista	750 L/s
EMBASA (ETA de Guanambi)	Janeiro/2007	Guanambi	400 L/s
EMBASA (ETA de Itaparica)	Janeiro/2007	Itaparica	500 L/s
EMBASA (ETA de Paraguaçu Milagres)	Janeiro/2005	Paraguaçu / Milagres	150 L/s
EMBASA (ETA de Morro de São Paulo)	Junho/2009	Morro de São Paulo	50 L/s
EMBASA (ETA de Luis Eduardo Magalhães)	Janeiro/2009	Luis Eduardo Magalhães	200 L/s
CAERN (ETA Jiqui)	Janeiro/2014	Natal	450 L/s
CAERN (ETA Extremo)	Setembro/2014	Natal	400 L/s
SAAE Alagoinhas	Janeiro/2015	Alagoinhas	200 L/s
		TOTAL	5.245 L/s
			453.168.000 L/DIA

FONTE:

Quimil Industria e Comércio S/A (2015, 2020)

132

CHLORINE RESIDUALS IN THE DISTRIBUTION SYSTEM

(“SECONDARY” DISINFECTION?)

Clean and Safe Drinking Water Workshop
Gander, NL
March, 2010

John Rudnickas

133

Procedure for Disinfection of Drinking Water in Ontario

<https://www.ontario.ca/page/procedure-disinfection-drinking-water-ontario#section-4>

A manutenção de um desinfetante residual no sistema de distribuição (desinfecção secundária) se destina a manter (ou introduzir e manter):

- um desinfetante residual persistente para proteger a água da recontaminação microbiológica, reduzir o recrescimento bacteriano;
- controlar a formação de biofilme;
- Servir como um indicador de integridade do sistema de distribuição (perda de desinfetante residual indicando que a integridade do sistema foi comprometida).
- Apenas os derivados clorados, o dióxido de cloro e a monocloramina fornecem um resíduo desinfetante persistente e podem ser usados para a manutenção de um resíduo no sistema de distribuição

2/24/2009 USEPA BASIC INFORMATION ABOUT DRINKING WATER DISINFECTION

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/q3.pdf>

- A desinfecção secundária fornece tratamento de água mais duradouro como a água levada através de tubulações até os consumidores.
- A desinfecção secundária mantém a qualidade da água eliminando os organismos potencialmente prejudiciais que podem contaminar a água conforme ela se move através das tubulações.
- A monocloramina é comumente usada como desinfetante secundário.
- A monocloramina pode ser mais útil do que os derivados clorados para matar certos organismos potencialmente prejudiciais encontrados em tubulações, como aqueles que causam a doença do legionário.

134

DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA

- É o processo de desinfecção em que se aplica de modo **concomitante** duas substâncias químicas com propriedades sanificantes ou de desinfecção.
- O melhor exemplo de aplicação da denominada desinfecção secundária é a utilização de **cloro gás** (derivado clorado inorgânico) e **diclorisocianurato de sódio** (derivado clorado orgânico).

135

QUAL O MOTIVO DA ESCOLHA DO GÁS CLORO (Cl_2) e do DICS?

- a) A solução aquosa de Cl_2 tem característica ácida, em função de sua hidrólise liberar HCl, o DICS tem característica próxima a neutralidade, reação entre os produtos não é exotérmica.
 - b) O cloro gás é um produto altamente oxidante e dicloroisocianurato de sódio é um baixo/médio oxidante, os dois derivados clorados estão classificados como, o menos estável o cloro gás e o mais estável o DCIS, frente à matéria orgânica.
 - c) A perda de residual frente à matéria orgânica com dados da pesquisa de TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002), apresenta curvas com R^2 próximos (quadro no início da palestra) , apesar da diferença de estabilidade.
 - d) A FISPQ do cloro gás indica incompatibilidade com alcalinos.
 - e) A formação de THM's (trihalometanos) pelos dois derivados clorados utilizados ocorre em níveis considerados não significativos, sendo função de que as hidrólises não favorecem a formação de íons OH^- , veja TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002).
- O pH comprovadamente interfere na taxa de formação de THM's. Quanto maior o pH mais fácil a formação de subprodutos,
- Segundo estudos de ROOK (1974), como pioneiro;
 - KIM, CHUNG, SHIN et al. (2002), verificando a formação de subprodutos da desinfecção para águas superficiais concluíram que a taxa de formação de THM foi aumentada conforme foi elevado o valor do pH da amostra;
 - a Tese de Doutorado de MACEDO (1997)
 - Dissertação de Mestrado de MARMO (2005), também mostram que o aumento do pH favorece a formação de THM.

136

Não se indica utilizar na desinfecção secundária o hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio com o cloro gás, pois a característica desses produtos é alcalina e sua hidrólise favorece a presença de íons hidroxilas (OH^-) e o cloro gás é incompatível com alcalinos, pois a reação é exotérmica.

137

EXPERIÊNCIAS DA
DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA EM
ETA'S EM OPERAÇÃO.

138

→ Em dezembro de 2004, foi implantado a desinfecção secundária na ETA de Itabuna, de responsabilidade da **EMASA** - Companhia de Águas de Itabuna, o relatório mostra que o processo reduziu a dosagem de cloro gasoso de 6,0 mg Cl₂/L para 2,0 mg Cl₂/L, conseguindo uma redução de 66,66% da dosagem de gás cloro, e apenas foi acrescentada a dosagem de 0,5 mg Cl₂/L de dicloroisocianurato de sódio, que conseguiu manter o residual em toda rede.

Em relatório de 13 de Janeiro de 2005 apresenta os resultados obtidos na **ETA de Valença** de responsabilidade do **SAAE** - Serviço Autonomo de Água e Saneamento S.A, após a implantação da desinfecção secundária. **Antes da implantação** o processo de desinfecção consumia 50 Kg/dia de cloro gás a um custo de R\$254,00/Kg, após a implantação o consumo de cloro gás passou para 18 Kg/dia com uso concomitante de 21 Kg/dia de dicloroisocianurato de sódio, resultando em um custo de R\$171,24/dia. A implantação da desinfecção secundária reduziu o custo de operação da ETA em 32,58%.

139

→ Em setembro de 2005, foi implantado o sistema na ETA de Juazeiro/Ba, que é de responsabilidade do SAAE - Serviço Autonomo de Água e Esgoto da cidade de Juazeiro.

→ O relatório técnico mostra que o processo reduziu a dosagem de cloro gasoso de 1,8 mg Cl₂/L para 0,8 mg Cl₂/L, conseguindo uma redução de 55,55% da dosagem de gás cloro, e apenas foi acrescentada a dosagem de 0,5 mg Cl₂/L de dicloroisocianurato de sódio, que conseguiu manter o residual em toda rede.

→ A aplicação do agente de desinfecção foi realizada através de solução de DCIS a 2,5% obtida pela dissolução de pastilhas do DCIS (QUIMIL, OLIVEIRA, 2005a).

140

→ Teste foram realizados de **18/03/2005 a 18/04/2005** na elevatória de água tratada (EEAT-2) de Milagres, de responsabilidade da EMBASA - Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A., localizada a 6 km da cidade de Milagres. O sistema foi implantado para resolver o problema do distrito do Km 100, tendo em vista as particularidades do sistema como: **uso de cloro gasoso como agente desinfetante na recloração**; redução e ausência de cloro residual na águas coletadas na rede de distribuição.

→ A vazão da EEAT 2 de Milagres e de 40 L/s.

141

Foram observadas algumas vantagens no uso do dicloroisocianurato de sódio (DCNS) e cloro gás:

- a) **Ausência de insolúveis** quando do preparo da solução de DCNS a uma concentração de 6%, a dissolução do produto foi imediata e sem a utilização de misturador mecânico;
- b) Estabilidade do cloro residual na rede de distribuição nos pontos mais distantes do reservatório ao longo do dia;
- c) Redução de consumo de insumos para manutenção de cloro ativo, durante o período de realização dos testes, quando comparado com uso do cloro gasoso;
- d) extinção da recloração de Nova Itarana;
- e) redução de custo com aplicação do dicloroisocianurato de sódio alcançou 44%.

142

I-006 - EXPERIÊNCIA COM O USO DO DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO NA EMBASA – SUPERINTENDÊNCIA SUL – O.S. Neilton Ribeiro de Cerqueira - Coordenador de Tratamento da OST. Aparecido Raimundo Fonseca Ferreira - Supervisor de Tratamento da Unidade de Negócios de Caetité Viviane Ramos Gomes - Supervisora de Tratamento da Unidade de Negócios de Santo Antônio de Jesus. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 02 a 07 de setembro de 2007 – Belo Horizonte/MG.

- Na USC, os ensaios com o DICLORO tiveram início a partir do **mês 09/05 se estendendo até o mês 11/05**, mantendo as mesmas condições de operação das unidades de tratamento e controle de qualidade da água na rede de distribuição das localidades, a exemplo de cloro residual, cor, pH e turbidez, com as seguintes observações:
 - ➔ **A) Ausência de insolúveis** quando do preparo da solução de DICLORO a uma concentração de 0,5%, a dissolução do produto foi imediata e sem utilização de misturador mecânico;
 - ➔ **B) Estabilidade do cloro residual** na rede de distribuição nos pontos mais distantes do reservatório ao longo dos dias.
 - ➔ **C) Redução na dosagem de Cloro Gás** na ETA de Guanambí, de **5,4 mg/L para 2,0 mg/L, complementando com 1,0 mg/L do DICLORO.**
 - ➔ **D) Redução na dosagem média de cloro** entre a ETA de Rio do Antônio e a recloração de Ibitira, de **6,3 mg/L para 4,0 mg/L de DICLORO.**

143

CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

- ➔ Durante a realização da experiência, tanto em sua fase inicial, quando apenas duas Unidades de Negócio estavam envolvidas, quanto na segunda fase, com todas a UN's envolvidas, avaliou-se o desempenho do DICLORO tanto do ponto de vista Técnico quanto do ponto de vista econômico, salientando as seguintes observações:
 - ➔ O dicloro foi aplicado em diversos Sistemas pertencentes à Superintendência Sul (OS), com êxito;
 - ➔ O produto é de grande solubilidade, facilitando o preparo de soluções e sem o inconveniente da geração de “borra”;
 - ➔ Com a estabilidade do produto na estocagem, a sua reposição poderá ser realizada em intervalo de tempo maior, garantindo redução significativa nos custos com transporte interno;
 - ➔ Com a aplicação do dicloroisocianurato, **houve uma redução de custo de aproximadamente:**
 - a) SIA de Guanambí = 17,6%; b) SIA de Itaparica = 23,7%; c) Na ETA Ilhéus Centro = 21,5%;
 - d) No SIA de Jaguaquara = 26,6%; e) No SIA de Vitória da Conquista = 26,7%;
 - f) No Âmbito da O.S. = 12,9%.
- No Âmbito da O.S. = 19,7%** sem considerar os reajustes dos preços dos produtos químicos.

144

I-046 - REDUÇÃO NO CUSTO DO TRATAMENTO DE ÁGUA COM A UTILIZAÇÃO DE DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO ASSOCIADO AO CLORO GÁS NA ETA CENTRO, ILHÉUS, BA.

Cláudio Franco Fontes - Gerente da Divisão Regional de Operação da Unidade de Negócio de Itabuna - Bahia/EMBASA.

José Wellington Santos Nascimento - Técnico em Saneamento

Sandra da Silva Gomes - Engenheira Sanitária

Ana Tereza Miranda Souza - Bióloga pelo Centro Universitário de Brasília - UNICEUB

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 02 a 07 de setembro de 2007 - Belo Horizonte/MG.

- Durante os meses da aplicação de dicloroisocianurato de sódio associado ao cloro gás, **27 pontos foram monitorados, 382 amostras foram coletadas e 98,4% apresentaram o CRL** de acordo com a portaria 518/04, do Ministério da Saúde.

- Os pontos localizados na parte mais alta da cidade (Conquista) apresentaram conformidade no teor de CRL em **100% das amostras**, ou seja, teor mínimo de 0,5 mg/L de CRL na rede de distribuição.

As amostras coletadas na parte mais distante (Salobrinho) apresentaram 93,5% de conformidade com a legislação.

Os resultados obtidos em setembro e outubro, período da diminuição na dosagem média de cloro gás associado com o dicloroisocianurato de sódio, quando comparados aos bimestres anteriores, mostraram que houve redução de até **72,3% no consumo do cloro gás**.

- **diminuição nos custos com produtos de até 57,9%.**

145

OBRIGADO PELA ATENÇÃO !!
JORGE MACÊDO, D.Sc.
j.macedo@terra.com.br
www.jorgemacedo.pro.br

146