

Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias

“Flowed chlorinated of organic origin a solution for the process of disinfection of drinking water and for disinfection of industry”

Autores:

Jorge Antônio Barros de Macêdo

Professor Convidado Departamento Farmacêutico (jmacedo@fbio.ufjf.br)
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Pesquisador do GEA/UFJF (Grupo de Educação Ambiental)
Universidade Federal de Juiz de Fora

Contato: jmacedo@fbio.ufjf.br; j.macedo@terra.com.br
www.aguaseaguas.ufjf.br; www.aguaseaguas.tk

Marcelo Macêdo Barra

** Aluno do Curso de Bacharel em Química/UFJF
Técnico em Leite e Derivados

“Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias”

“Flowed chlorinated of organic origin a solution for the process of disinfection of drinking water and for disinfection of industry”

RESUMO: O uso de derivados clorados de origem inorgânica, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dos derivados clorados de origem orgânica, cujo principal representante é o dicloroisocianurato de sódio, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e alimentar, do processo de desinfecção de pisos, equipamentos e utensílios em áreas de industriais e de residências. Na década de 70, surgem os chamados derivados clorados orgânicos, denominados de “cloraminas orgânicas”, destacando-se o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloro isocianúrico. Geralmente, os derivados clorados de origem orgânica, são comercializados na forma de pó, possui maior estabilidade ao armazenamento do que os compostos clorados inorgânicos, por exemplo, os derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade de no máximo de 4 meses, segundo a Resolução RDC nº 77 da ANVISA, de 16 de abril de 2001, enquanto os orgânicos, chegam a alcançar um prazo de validade de 3 a 5 anos. Também são mais estáveis em solução aquosa o que implica numa liberação mais lenta de ácido hipocloroso e conseqüentemente permanecem efetivos por períodos de tempos maiores, mesmo na presença de matéria orgânica. Atualmente existe no mercado o dicloroisocianurato de sódio na forma comprimido efervescente, em diversos tamanhos, ou seja, o tamanho do comprimido a ser utilizado é em função do volume da solução sanificante a ser preparada e da concentração de cloro residual livre que se deseja, o que evita erros na dosagem do teor de matéria ativa e na perda do produto pelo consumo em excesso.

PALAVRAS CHAVES: dicloroisocianurato de sódio, hipoclorito de sódio e cálcio, desinfecção, subprodutos da desinfecção.

ABSTRACT: The use of flowed chlorinated of inorganic origin, as gas chlorine, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and flowed chlorinated of organic origin, whose main representative is sodium dichloroisocyanurate, has been contributing to control diseases of water origin and to feed, of the process of disinfection of floors, equipments and utensils in industrial and residential areas. In 1970s, appears flowed chlorinated of organic origin, denominated "organic chloramines", standing out the sodium dichloroisocyanurate and trichloroisocyanuric acid. Usually, flowed chlorinated of organic origin, are marketed in the powder form, possess larger stability to the storage than flowed chlorinated of inorganic origin, for instance, flowed chlorinated of inorganic origin possess a period of validity that varies from 3 to 4months, while the organic ones, get to reach a period of validity from 3 to 5 years. It's are also stableer in aqueous solution what it implicates in a slower liberation of hypochlorous acid and consequently they stay effective for periods of larger times, even in the presence of organic matter. Now it exists in market the sodium dichloroisocyanurate in the form compressed effervescent, in several sizes, in other words, the size of the tablet to be used is in function of the volume of solution sanitize to be prepared and of the concentration of free residual chlorine that it is wanted, what avoids mistakes in quantity of the matter tenor it activates and in loss of product for the consumption in excess. The use of flowed chlorinated of organic origin, mainly sodium dichloroisocyanurate, in the dairy products and even in ours day by day, in process of disinfection of water, equipments and utensils, packings, atmospheres, etc., in function of practical in handling, measurement, transport and storage; larger solubility, larger validity period, quantity more necessary, smaller chemical risk (corrosive), modernity of the product (technology, packing and still effervescent), do not formation of disinfection by-products, that indicate associated to the current needs that is a subject of time its use in all the sections. Research of public opinion, accomplished by Data Kirsten by solicitation of Bayer Environmental Health, it evaluated the preference among two agents purifier used for consumption water, the sodium hypochlorite and the sodium dichloroisocyanurate, the obtained results prove our previous statement, where the degree preferably for the sodium dichloroisocyanurate it reached 69,6%, against 23,9% of sodium hypochlorite, and 6,5% of the interviewees were indifferent.

KEY WORDS: sodium dichloroisocyanurate, sodium and calcium hypochlorite, process of disinfection, disinfection by-products

I- INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre o uso de derivados clorados, de origem inorgânica e orgânica, mais utilizados no processo de desinfecção de água potável e em indústrias, tem a finalidade de apresentar informações sobre os produtos disponíveis no mercado, com suas características químicas, as reações químicas de derivados clorados em água, os subprodutos do processo de desinfecção e os fatores que afetam a sua formação e apresentar a nova realidade no processo de desinfecção de água potável para cidades de pequeno porte, que são os derivados clorados de origem orgânica, como ácido tricloroisocianúrico, utilizado no interior de São Paulo e dicloroisocianurato de sódio que já é aprovado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 150, de 28 de maio de 1999. Apresenta também um quadro que quantifica através de notas as características de cada um dos derivados clorados mais utilizados no processo de desinfecção.

II- UTILIZAÇÃO DOS DERIVADOS CLORADOS

O uso de derivados clorados de origem inorgânica, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dos derivados clorados de origem orgânica, cujo principal representante é o dicloro isocianurato de sódio, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e alimentar, do processo de desinfecção de pisos, equipamentos e utensílios em áreas de industriais e de residências (ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; DYCHDALA, 1977; BLATCHLEY III, 1994; ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2000).

O cloro foi descoberto em 1808 por Sir Humprey Davy e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas sob condições de laboratório pelo bacteriologista Koch, em 1881. O uso do cloro foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1886, para uso como desinfetante. A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já utilizavam este agente químico no processo de desinfecção de águas para abastecimento público (CHAMBERS, 1956; MACÊDO, 2000; MACÊDO 2001).

O uso contínuo do cloro só ocorreu a partir de 1902, na Bélgica, com o chamado refinamento da cloração, isto é, determinação das formas de cloro combinado e livre e a cloração baseada em controles bacteriológicos (MEYER, 1994; LAUBUSCH, 1971).

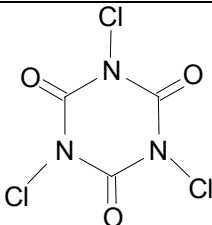
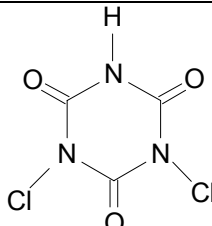
As primeiras indústrias a aderirem ao seu uso para melhorar a qualidade da água que utilizavam e, também, na sanificação de pisos, paredes e utensílios foi a indústria de alimentos. Em 1939, quando o United States Milk Ordinance and Code recomendou o cloro como agente de sanificação de equipamentos, sua utilização já era uma prática totalmente difundida (CHAMBERS, 1956; DYCHDALA, 1977).

O uso de derivados clorados no processo de desinfecção resultou na melhoria da qualidade de vida das populações abastecidas por água tratada. Alguns exemplos podem ser citados : **i)** a partir de 1908 com o início da chamada “cloração da água potável” se reduziu a mortalidade por febre tifóide no Estados Unidos em 40%; **ii)** de 1900 a 1920 a perspectiva de vida nos Estados Unidos cresceu 19%, ou seja, passou de 47 para 56 anos; **iii)** Em 1910 ocorria nos Estados Unidos uma média de 450 surtos de doenças de veiculação hídrica por ano e existiam no país em torno de 20 estações de tratamento de água já implantadas; 1960, ocorreu, em média, 10 surtos de doenças de veiculação hídrica e existem no país quase 10.000 estações de tratamento de água que utilizam o processo de desinfecção com derivados clorados; **iv)** Em 1991, a cólera causou a morte de milhares de habitantes do Peru, sendo a origem da doença a suspensão do processo de desinfecção por derivados clorados no tratamento de água potável, pela interpretação incorreta de uma diretriz da Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA), sendo que as autoridades peruanas não levaram em consideração todos os trabalhos científicos sobre o desenvolvimento de biofilme bacteriano, cuja formação é facilitada pela falta de um nível de cloro residual. Outros casos de surto de cólera veiculados pela água, em países como Itália, Albânia e Ruanda foram erradicados pelo processo de desinfecção com uso de derivados clorados (ZARPELON, 2001; MACÊDO, 2002).

III. TIPOS DE DERIVADOS CLORADOS DISPONÍVEIS NO MERCADO

O Quadro 1 apresenta as estruturas químicas e o teor de matéria ativa dos dos principais compostos clorados disponíveis no mercado.

QUADRO 1 - Estruturas químicas e teor de matéria ativa dos principais compostos clorados

Derivados clorados inorgânicos	Fórmulas
Hipoclorito de sódio (12%)	NaClO
Hipoclorito de cálcio (65%)	Ca(ClO) ₂
Gás cloro (100%)	Cl ₂
Dióxido de cloro	ClO ₂
Derivados clorados orgânicos	Fórmulas
Ácido tricloro isocianúrico (90%)	
Ácido dicloro isocianúrico (*) (65%)	

O teor de matéria ativa é um valor aproximado.

* Disponíveis nas formas de sais de sódio e potássio.

Fonte: Adaptado DYCHDALA, 1977.

IV- CARACTERÍSTICAS DOS DERIVADOS CLORADOS

O dióxido de cloro é um excelente sanificante, tem a característica de não formar subprodutos da cloração, mas a sua relação benefício/custo, ainda é baixa, ou seja, o seu custo ainda é alto para ser utilizado no processo de desinfecção de água para abastecimento público de cidades de pequeno porte ou para pequenas comunidades e em função da sua utilização necessitar de pessoal especializado, tomamos a decisão de não discutir seu uso neste trabalho.

Dos produtos apresentados o mais utilizado atualmente, em função do custo e da disponibilidade do produto é o hipoclorito de sódio que é o princípio ativo da água sanitária, produto que possui de 2 a 2,5% de teor de matéria ativa. Ressalta-se que o hipoclorito de sódio é líquido e o manuseio do produto requer cuidados especiais para evitarmos perdas, pelo vazamento na tampa do frasco, pelo uso em excesso e do contato da pele com o produto, em função do pH de suas soluções.

Por outro lado, o cloro gás, é de difícil manuseio, exigindo para seu uso, equipamento especial e pessoal bem capacitado. É comercializado na forma líquida, em cilindros de aço, onde se encontra comprimido. Do estado líquido, forma em que é 1,5 vezes mais denso que a água, o cloro reverte-se à forma gasosa quando liberado em condições atmosféricas (ANDRADE e MACÊDO, 1996). Atualmente o cloro gás é utilizado apenas em grandes estações de tratamento de água para abastecimento público.

O Hipoclorito de cálcio é utilizado em tratamento de água potável e em piscinas, a presença do íon cálcio facilita o processo de incrustações, como exemplo, cito a chamada “água dura”, que em função da presença de cálcio e magnésio provoca incrustações e entupimentos, por exemplo em chuveiros, em tubulações, etc., outra característica importante se prende ao fato, de que produtos a base de cálcio tem problemas de solubilidade, ou seja, o nível de sólidos insolúveis do produto é muito alto.

Na década de 70, surgem os chamados derivados clorados orgânicos, denominados de “cloraminas orgânicas”, destacando-se o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloro isocianúrico

(DYCHDALA, 1977, DYCHDALA, 1991; ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; BLATCHLEY III, 1994; BLATCHLEY III e XIE, 1995).

Os compostos clorados orgânicos, ou seja, as cloraminas orgânicas, cujo uso tem se expandido no Brasil, são produtos de reações do ácido hipocloroso com aminas, iminas, amidas e imidas (DYCHDALA, 1991). Dentre as cloraminas orgânicas destacam-se, como já citado, o ácido dicloroisocianúrico, seus sais de sódio e potássio, e o ácido tricloroisocianúrico.

Geralmente, os derivados clorados de origem orgânica, são comercializados na forma de pó, possui uma maior estabilidade ao armazenamento do que os compostos clorados inorgânicos, por exemplo, os derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade máximo de 4 meses, pois a Resolução RDC nº 77 da ANVISA, de 16 de abril de 2001, ressalta que os produtos destinados a desinfecção de água para consumo humano, que contenham como princípio ativo hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, cujo prazo de validade seja superior a 4 (quatro meses), deverão ser reavaliados quanto a sua eficácia conforme item D.3, que preconiza a avaliação da eficiência frente a *Escherichia coli* e *Enterococcus faecium*, utilizando a metodologia empregada pelo INCQS/FIOCRUZ para desinfetantes para águas de piscinas, no tempo e concentração recomendados no rótulo do produto pelo fabricante (BRASIL, 2001a).

Enquanto os orgânicos chegam a alcançar um prazo de validade de 3 a 5 anos (HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; LEVER INDUSTRIAL, 1991; LEVER INDUSTRIAL, 1995; BAYER, sd, HTH, 1999; GENCO, 1998; OXYCHEM, 2001). Também são mais estáveis em solução aquosa o que implica numa liberação mais lenta de ácido hipocloroso e conseqüentemente permanecem efetivos por períodos de tempos maiores, mesmo na presença de matéria orgânica. Com o uso dos derivados clorados de origem orgânica a probabilidade de formação de THM's é muito pequena ou nula ou que os níveis formados não são significativos, quando comparados com os níveis formados pelos derivados clorados de origem inorgânica (ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 1997, MACÊDO, 2000; MACÊDO, 2001).

Atualmente existe no mercado o dicloroisocianurato de sódio na forma comprimido efervescente, em diversos tamanhos, ou seja, o tamanho do comprimido a ser utilizado é em função do volume da solução sanificante a ser preparada e da concentração de cloro residual livre que se deseja, o que evita erros na dosagem do teor de matéria ativa e na perda do produto pelo consumo em excesso.

O ácido tricloroisocianúrico (ATCI), atualmente é utilizado no processo de desinfecção de piscinas, no processo de desinfecção de água para aves e abastecimento público, o ATCI é um produto de natureza ácida, indica-se no caso da água utilizada para aves a manutenção de residual de 1 a 2 mg de CRL / L nos bebedouros (HIDROALL, sda).

Outra característica que é considerada como vantagem pelo dicloroisocianurato de sódio para seu uso no dia a dia é o pH da sua solução a 1%, que varia de 6,0 a 8,0, enquanto o pH do hipoclorito de sódio e/ou de cálcio varia de 11,0 a 12,5, que é cáustico. O Quadro 2 apresenta os valores do pH para os principais derivados clorados.

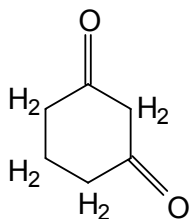
QUADRO 2- Valor do pH da solução a 1%

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

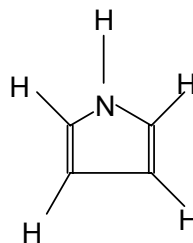
Fonte: HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; HTH, 1999; GENCO, 1998; DYCHDALA, 1991; OXYCHEM, 2001.

O aspecto importante que contribui para o aumento do uso de derivados clorados, de origem orgânica, é sua característica de reduzir a probabilidade de formação de THM's (subprodutos do processo de desinfecção), que é muito pequena ou nula, ou seja, os níveis formados não são significativos, se comparados com os derivados clorados de origem inorgânica (MACÊDO, 1997).

Deve-se ressaltar que, derivados clorados de origem orgânica, como o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloroisocianúrico foram "Certificados" para serem utilizados em tratamento químico de água para abastecimento público pelo NSF (National Sanitation Foundation), dos Estados Unidos,



1,3- dicetona ciclohexano



Pirrol

A estrutura do tipo resorcinol sugerida por ROOK (1979), é aquela que na estrutura do material húmico mais favorece a formação dos THM's. A estrutura do pirrol tem importância por ocorrer em muitas substâncias naturais, como por exemplo a clorofila.

O triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) são os principais compostos oriundos dessas reações.

A partir de 1974, quando nos EUA, estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (BELLAR et al., 1974; BUN et al., 1975; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987; MELNICK, 1989).

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (micrograma por litro) como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público, em 1998 a EPA estabelece como valor final para concentração máxima 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (MACÊDO, 2001). Segundo FERREIRA FILHO (2001) espera-se uma redução futura, em um segundo estágio, para 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (POMES, et al., 2002).

Com a divulgação a partir de 1982 da presença de THM em refrigerantes (ABDEL-RAHMAN, 1982; McNEAL et al., 1995) e da confirmação da correlação entre câncer e THM, alguns países adotaram um valor máximo para TTHM em águas de abastecimento público, sendo o Canadá 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a Alemanha 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a Holanda 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e a França 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido (VMP) é 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, este valor foi mantido pela Portaria 1469, também do Ministério da Saúde, (BRASIL, 1990; BRASIL, 2001).

A Portaria 36 ressaltava que o valor de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ poderia ser revisto, em função de estudos toxicológicos em andamento, que nunca foram apresentados e apesar do órgão americano, EPA, reduzir em 20% o valor permitido para TTHM, a Portaria 1469 mantém 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, não levando em consideração os estudos realizados pelo órgão ambiental dos Estados Unidos.

Segundo TOMINAGA E MIDIO (1999), os THM's poderão chegar até o homem através da: i) ingestão de água; ii) Lavagem de roupas e louças; iii) Durante o banho; iv) através do uso de piscinas. A inalação de clorofórmio durante um banho de ducha, por 9 minutos pode chegar a ser 6 vezes maior que a ingestão da mesma água tratada durante 24 horas.

Nas piscinas aquecidas existe um risco de exposição maior que nas piscinas de temperatura ambiente.

Em estudos realizados nos Estados Unidos, em ambiente, foram detectados níveis de bromofórmio (37,0 $\mu\text{g/m}^3$), dibromoclorometano (32,0 $\mu\text{g/m}^3$) e bromodiclorometano (7,4 $\mu\text{g/m}^3$). Já o clorofórmio apresenta níveis que variam de 0,07 a 3,8 $\mu\text{g/m}^3$ (TOMINAGA E MIDIO, 1999).

Em pesquisa realizada em alimentos, na Inglaterra, foram encontrados os seguintes níveis de clorofórmio: Lácteos = 1,4 a 33 $\mu\text{g/L}$; Carne = 1 a 4 $\mu\text{g/L}$; Azeite e óleos = 0,4 a 18 $\mu\text{g/L}$; Bebidas = 2 a 18 $\mu\text{g/L}$; Frutas e verduras = 2 a 18 $\mu\text{g/L}$ (TOMINAGA E MIDIO, 1999). No Brasil, TERRONES, et al., 1996, publicam trabalho que mostram a contaminação de 4 (quatro) marcas de leite industrializado por trihalometanos por de níveis que variaram de 14,5 a 377 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Na área de piscinas, se destaca em 1999 e 2000, os trabalhos de TARDIFF et al., com duas pesquisas importantes, a primeira sob o título "Disinfection Byproducts (DBP) and their Developmental Hazards and/or Risks to Human Health"; e a segunda pesquisa, "Estimation of the Health Risks and Safety from Exposures to Chlorine and Chloroform for Swimmers in Pools". Como conclusões importantes, os autores, ressaltam: a) a necessidade de continuidade dos estudos toxicológicos para que as informações sobre os riscos da presença de THM possam ser avaliadas sobre uma visão

cientificamente correta; b) determina os níveis de triclorometano, que é um THM, capazes de provocar uma intoxicação crônica para piscinas cobertas e externas, sendo que, para piscinas cobertas a lesão dérmica necessita de uma exposição de 8000 µg de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por inalação necessita de uma concentração de 15 µg de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por ingestão necessita uma concentração de 400 µg de triclorometano/ pessoa.dia.

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's. Em função dos riscos, a EPA estabeleceu em dezembro de 1993 que 30 substâncias químicas são consideradas nocivas à saúde, dentre essas destacam-se os THM's, cuja tolerância foi considerada na época como sendo "zero" (GRAY, 1994), que considero extremamente rígida e desnecessária.

Quanto a formação de trihalometanos deve-se ressaltar que a pesquisa realizada por MACÊDO (1997), comparou a formação de THM quando no processo de desinfecção se utilizou o HPCS (Hipoclorito de sódio) e o DCIS (dicloroisocianurato de sódio), demonstrando que o (DCIS), que a probabilidade de formação de THM é muito pequena ou nula, ou seja, os níveis formados não são significativos com relação a saúde pública.

A reação para formação dos THMs em condições naturais não é instantânea. Isto ocorre porque vários fatores influem simultaneamente na velocidade, não sendo possível, portanto, prever o tempo de reação em função da complexidade das reações e da mistura de estruturas desconhecidas. É aceito o princípio de que quanto maior o tempo de contato maior será a probabilidade de formação dos THM's. Como regra geral, aceita-se que quanto maior a temperatura maior será a probabilidade de formação do THM. A presença de brometos e iodetos facilita a formação dos trihalometanos, em cuja constituição entram o bromo e o iodo. Em águas superficiais brasileiras, a maior contribuição tem sido do bromodiclorometano (16%) e do dibromoclorometano (3%). O tribromometano e os trihalometanos iodados não têm sido detectados. Com o aumento do pH espera-se uma maior formação de THM, em função da reação clássica "halofórmica" ser catalizada por uma base. Quanto maior a concentração de ácidos húmicos maior será a formação de THM. A maior a concentração de CRL (cloro residual livre) maior será a concentração final de THM e que o CRC (cloro residual combinado) constituído pelas cloraminas tem menor poder de ataque às substâncias húmicas, levando à menor formação de THM (SYMONS et al., 1981; JOHNSON e JENSEN, 1983).

Além disso, MACÊDO (1997) constatou que cianetos liberados em solução pelo DCIS são irrelevantes 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 Resolução nº 150, de 28 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária que autoriza a utilização do ácido dicloroisocianúrico e seus sais de sódio e potássio como princípio para desinfecção de água para consumo humano, confirma as conclusões do trabalho realizado por MACÊDO (1997).

O Quadro 4, apresenta os diversos tipos de derivados clorados utilizados no processo de desinfecção, através da atribuição de notas, variando de 1 até 4, permite uma comparação entre os diversos produtos.

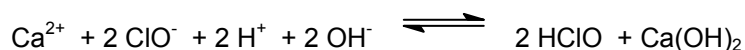
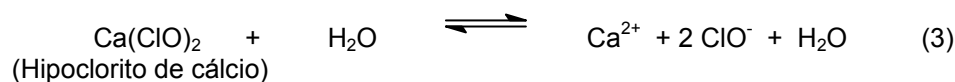
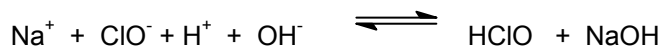
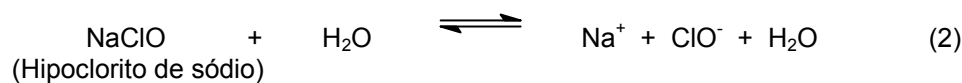
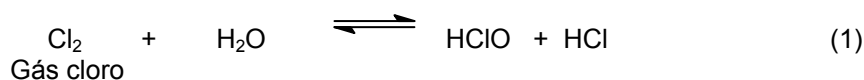
QUADRO 4- Comparação por escala numérica de 0 a 4, entre várias qualidades dos principais derivados clorados disponíveis no mercado.

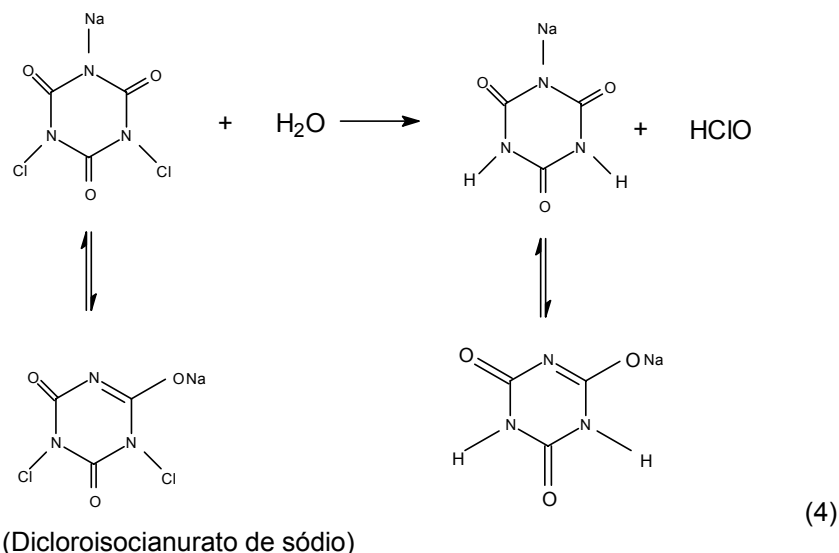
Produto	Hipoclorito de sódio					Hipoclorito de cálcio					Dicloro isocianurato de sódio					Ácido tricloro isocianúrico				
	(líquido - 12%)					(sólido - 65%)					(sólido - 65%)					(Sólido - 95%)				
Nota para o item	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
Característica																				
Quanto a solubilidade				■		■									■					■
Quanto a estabilidade do produto	■						■								■					■
Não perde o cloro ativo	■						■								■					■
Não altera o pH	■					■									■	■				
Não cria incrustações				■											■					■
Menor probabilidade de geração de subprodutos	■					■									■					■
Segurança	■						■								■			■		
Total de pontos	7					3					28					20				

Teor de matéria ativa é um valor aproximado. Legenda: 0- Péssimo 1- Regular 2- Médio 3- Bom 4- Excelente

V- REAÇÕES DO DERIVADO CLORADO NA ÁGUA

A hidrólise dos principais derivados clorados é representada pelas equações 1, 2, 3 e 4 (DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996).

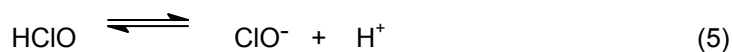




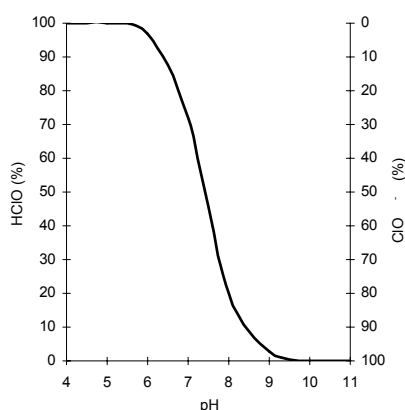
Com a relação ao dicloroisocianurato de sódio, deve-se ressaltar que a representação por duas estruturas se deve ao fato de que na produção, do referido produto, parte-se do ácido cianúrico que pode apresentar duas formas tautoméricas: i) a forma enol denominada ácido cianúrico; e ii) a forma ceto, o ácido isocianúrico, cuja diferença está na posição de ligação do hidrogênio, que no caso do ácido cianúrico está ligado ao oxigênio e no ácido isocianúrico está ligado ao nitrogênio (CLEARON, 1997). Fizemos a opção de utilizar o nome dicloroisocianurato de sódio em função de que no Brasil todas as empresas apresentam nos seus documentos técnicos a estrutura química na forma com o sódio ligado no nitrogênio.

A ação oxidante e sanificante dos derivados clorados é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), um produto resultante da hidrólise da substância clorada (equações 1,2,3 e 4). O HClO e ClO⁻ é denominado de cloro residual livre (CRL) (MACÊDO, 2000).

O ácido hipocloroso é um ácido fraco, cuja constante de dissociação (pKa), a 30°C, é 3,18 x 10⁻⁸ e que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito (equação 5).



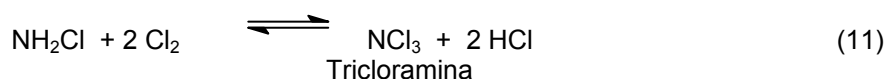
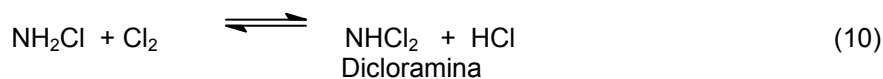
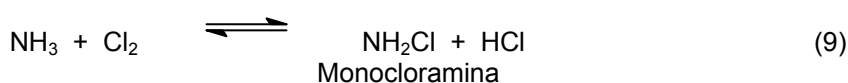
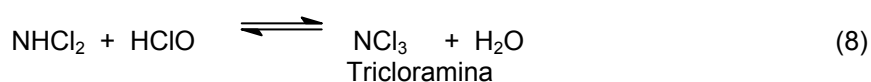
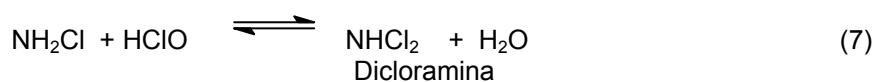
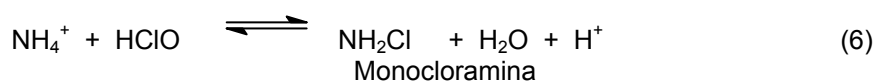
Portanto, os compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos quando a presença de ácido hipocloroso é dominante, ou seja, em pH acima de 9, a concentração de HClO em solução é tão pequena que já não teríamos uma ação sanificante eficiente, Figura 1.



Fonte: McPHERSON, 1993.

FIGURA 1– Percentagem de ácido hipocloroso e hipoclorito em água, em temperatura de 20°C, em diferentes valores de pH.

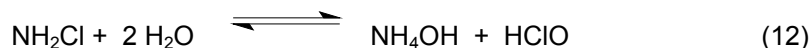
Se amônia ou compostos amoniacais estão presentes na água, quando adiciona-se um derivado clorado são formados compostos, denominados cloraminas inorgânicas, denominadas de cloro residual combinado (CRC). Estes compostos são resultantes da reação da amônia com o ácido hipocloroso, equações 6 a 11 (YOON e JENSEN, 1995; MEYER, 1994; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; CARSWELL et al., 1977; JOHNSON e JENSEN, 1983).



A monocloramina e a dicloramina têm ação bactericida, ao contrário da tricloramina. Em pH 8,5 o HClO tem pelo menos poder bactericida 25 vezes maior que as cloraminas inorgânicas.

A dicloramina apresenta, em certos casos, ação três vezes maior que a monocloramina. A maior ação bactericida é explicada pela baixa constante de hidrólise da monocloramina formando

pouca quantidade de HClO, conforme equação 12, apresentada a seguir (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985; CARSWELL et al., 1977).



VI- MÉTODOS DE PREPARO DE SOLUÇÕES COM DERIVADOS CLORADOS

Há basicamente três métodos de aplicação de derivados clorados: a cloração simples, a amônia cloração e a cloração ao “break-point” ou “ponto de quebra”.

Na cloração simples não existe a preocupação de satisfazer a demanda, simplesmente aplica-se o derivado clorado, que ao fim de determinado tempo de contato o residual esteja entre 0,1 e 0,2 mg.L⁻¹, que é considerado suficiente para garantia da qualidade microbiológica da água (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

Se o conceito da cloração simples for mal aplicado em águas com matéria orgânica, o cloro não apresentará efeito bactericida adequado, já que o derivado clorado será rapidamente consumido.

A amônia-cloração, não é um método aplicado para processos de desinfecção de equipamentos, utensílios, pisos, ambientes; corresponde à adição de amônia e do derivado clorado simultaneamente. É o processo utilizado em águas que contêm matéria orgânica na forma de fenóis, evitando a formação dos chamados clorofenóis, que são responsáveis por odores e sabores; também é utilizado em abastecimento público, para reduzir a formação trihalometanos. A escolha deste processo baseia-se no menor poder oxidante das cloraminas inorgânicas, bem como na sua maior estabilidade, conseguindo manter, por exemplo, um residual na rede de distribuição, evitando contaminações no interior de canalizações (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985;).

Os pesquisadores BORGES, GUIMARÃES e EBERLIN (2001) publicam trabalho denominado “Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando-se a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry)”, obtendo resultados para concentração de trihalometanos, que apresentavam a seguinte variação, para: Paulínia de 15 a 90 ug/L, Campinas de 5 a 30 ug/L. A justificativa dos menores valores obtidos para a cidade de Campinas está no uso processo de amônia-cloração.

Já a cloração ao “break-point”, é o processo que ocorre sob condições controladas, adicionando derivado clorado até que a demanda seja satisfeita. O derivado clorado continua a ser adicionado até que os compostos cloro-nitrogenados (cloraminas inorgânicas) também sejam oxidados, pois estes compostos são os responsáveis por sabor e odor característicos dos derivados clorados.

O ponto em que o derivado clorado adicionado libera somente HClO e ClO⁻, com a finalidade somente de desinfecção, é denominado ponto de quebra ou “break-point” (SANTOS FILHO, 1985; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991) (Figura 2).

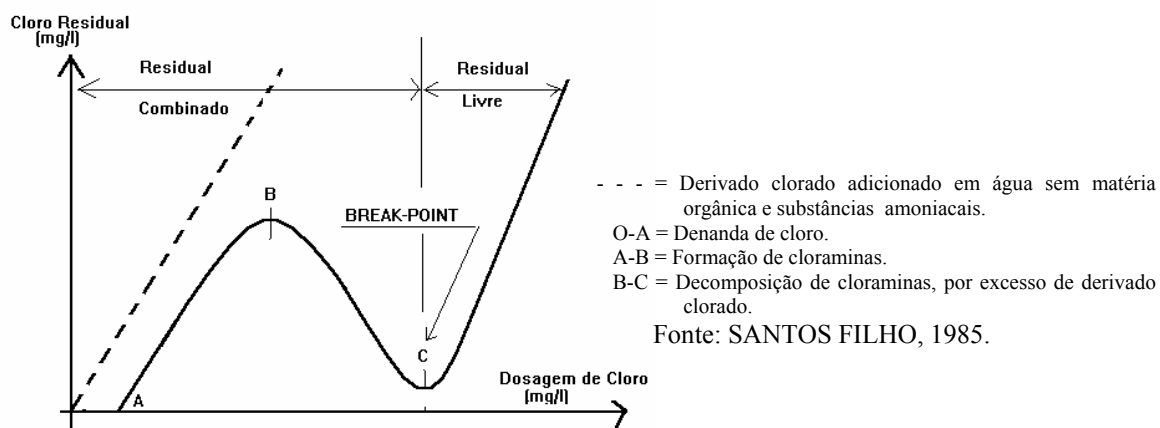


FIGURA 2 - Cloração acima do ponto de quebra.

A Portaria 1469, também do Ministério da Saúde (BRASIL, 2001), que substitui a Portaria 36, estabelece, os procedimentos e as responsabilidades relativas aos controles e vigilância da qualidade da água para consumo humano no seu Art. 16 no §2º recomenda-se que o teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema de abastecimento, seja de 2,0 mg/L. No seu Art. 13º, indica-se que após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg.L⁻¹, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição, recomendando-se que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos.

A Organização Mundial de Saúde (OMS), na revisão dos valores-guia para água potável em 1993, indica 5 mg.L⁻¹ para CRT como o valor considerado não perigoso para a saúde, ressaltando, ainda, que para ocorrer a desinfecção efetiva o residual de cloro livre deverá ser maior que 0,5 mg.L⁻¹, após 30 minutos de contato, a pH < 8,0 (GRAY, 1994).

Para soluções sanitizantes a concentração do CRL será de acordo com a finalidade da solução, Quadro 5.

QUADRO 5- Recomendações de concentrações de derivados clorados para equipamentos, áreas específicas.

Equipamentos/áreas/ Manipuladores	Concentração (mg CRL / L)
Tubulações (CIP)	100
Pisos de concreto	300
Piso cerâmico	200
Ambiente/nebulização	200
Superfícies Porosas	200
Equipamentos de aço inoxidável	200
Azulejos	300
Paredes	200
Prateleira de madeira	200
Recipientes plásticos	200

CRL - Cloro Residual Livre

CIP - Cleaning in place

FONTE: Adaptado de ANDRADE e MACÊDO, 1996.

VII- Conclusão

O uso de derivados clorados de origem orgânica, principalmente o dicloroisocianurato de sódio, nas indústrias e mesmo no nosso dia a dia, no processo de desinfecção de água, equipamentos/utensílios, embalagens, ambientes, etc., em função da praticidade no manuseio, medição, transporte e armazenamento; maior solubilidade, maior período de validade, dosagem mais precisa, menor risco químico (corrosividade), modernidade do produto (tecnologia, embalagem e ainda efervescentes) e a menor probabilidade de formação de subprodutos, que associadas às necessidades atuais indicam que é uma questão de tempo a sua utilização em todos os setores.

Pesquisa de opinião pública, realizada pela Data Kirsten por solicitação da Bayer Saúde Ambiental, com apoio da SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo avaliou a preferência entre dois agentes descontaminantes usados para água de consumo, o hipoclorito de sódio e o dicloroisocianurato de sódio, os resultados obtidos comprovam nossa afirmação anterior, onde o grau de preferência pelo dicloroisocianurato de sódio alcançou 69,6%, contra 23,9% do hipoclorito de sódio, sendo que 6,5% dos entrevistados eram indiferentes (BAYER, 1999).

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v.2, n.3, p.165-166, 1982.
- ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.
- BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, p.127-136, 1982.
- BAYER. **Aquatabs - Linha higiene Bayer**. São Paulo: sd (Folder)
- BAYER, Pesquisa de Opinião Pública: Preferência entre dois agentes descontaminantes usados para água de consumo. **Higiene Alimentar**, v.13, n.63, 9p., Jul/Agosto 1999.
- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal American Water Works Association**, v.66, n.12; p.703-706, Dec. 1974.
- BLATCHLEY III, E. R., XIE, Y. Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.67, n.4, p.475-481, 1995.
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.66, n.4, p.361-368, 1994.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.
- BORGES, J. T., GUIMARÃES, J. R., EBERLIN, M. N. Determinação de trihalomentos em águas de abastecimento público utilizando a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry). IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, **Anais....**João Pessoa, PB: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 2001.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 36, de 19 de janeiro de 1990, Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, v.128, n.16, p.1651-1654, 23 jan. 1990. Seção 1.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 1469, de 29 de dezembro de 2000, Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, n.14E, 19 jan. 2001. Seção 1.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Resolução – RDC n 77, de 16 de abril de 2001, Considerando a necessidade de atualizar as normas e procedimentos referentes ao registro de produtos saneantes domissanitários e outros de natureza e finalidades idênticas, bom base na Lei 6306/76 e seu Regimento Decreto 79.094/77, de 1977. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 17 abril 2001a. Seção 1.
- BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R. et al. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water, **Environmental Letters**, v.10, n.3, p.205-213, 1975.
- CARSWELL, J. K., CLARK, M. R., DORSEY, P. et al. Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water. In: CONFERENCE ON WATER CHLORINATION: Environmental Impact and Health Effects, 2, 1977, Gatlinburg. **Anais....** Gatlinburg: Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency - EPA, 1977. p.1-84.
- CESAMA. **Análises de Trihalometanos na ETA Poço Dantas**. labcesam@powerline.com.br, 17 de maio de 2002. Enviado as 17h03min. Mensagem para: Jorge Macedo (j.macedo@terra.com.br)
- CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technol.**, v.19, n.17, p.183-187, 1956.

- CLEARON, **Acid Granular Cyanuric – Technical Product Bulletin**. New York: Clearon Corp., 22p., 1997.
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991. p. 131-151.
- FERREIRA FILHO, S. S., Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.1 e 2, p.53-60, Jan/Junho 2001.
- GENCO, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SÃO PAULO: Genco Química Industrial Ltda. 7p. Setembro/1998.
- GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.
- HIDROALL, **HCL60 – Ácido tricloro isocianúrico**. CAMPINAS; HidroAll Ltda. 19p., Setembro/2000a.
- HIDROALL, **HCL90 E HCL56 – Dicloroisocianurato de sódio**. CAMPINAS: HidroAll Ltda. 19p., Dezembro/2000b.
- HIDROALL, **AVICLOR – Ácido tricloro iso cianúrico em tabletes**. CAMPINAS: HidroAll Ltda., 1p., sd. (Boletim Técnico)
- HIDROALL, **Manual prático de tratamento de piscinas – HIDROALL**. CAMPINAS: HidroAll Ltda., 20p. sd.
- HTH, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SALTO: Arch Química Brasil Ltda., 3p., Janeiro/1999.
- JOHNSON, J. D., JENSEN, J. THM and toxicity formation - routes, rates and precursors. In: AWWA SEMINAR PROCEEDINGS - STRATEGIES FOR THE CONTROL OF TRIHALOMETHANES, 1983, Las Vegas. **Anais....** Las Vegas: American Waters Works Association - AWWA, 1983. p.1-21.
- LAUBUSCH, E. J., **Clorination and other disinfection processes**. In: Water quality and treatment: a handbook of public water supplies (American Water Works Association - AWWA), New York: McGraw-Hill, 1971. p.158-224.
- LEITÃO, M. F. F. **Controle de sanificação na indústria de alimentos**. Campinas: ITAL, 1976. 71p.(Instruções Técnicas, 11).
- LEVER INDUSTRIAL. **Sumaveg –Hazard classification**. London: Unilever U.K. Central Resources Limited. 4p. Abril/1995.
- LEVER INDUSTRIAL. **Hipoclor – Ficha sobre segurança do produto**. São Paulo: Lever Industrial. 4p., fevereiro/1991.
- MACÊDO, J. A. B., **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e Indústria de Alimentos**. Viçosa, MG. 90p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- MACÊDO, J. A. B., **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 505p. 2000.
- MACÊDO, J. A. B., **Subprodutos do Processo de Desinfecção de Água pelo Uso de Derivados Clorados (Disinfection byproducts – DBP)**. Juiz de Fora: Macedo, 67p. 2001.
- MACÊDO, J. A. B. **Introdução a Química Ambiental (Química & Meio Ambiente & Sociedade)**. Belo Horizonte: CRQ-MG., 487p., 2002.

TRABALHO APRESENTADO NO: VI SIBESA – SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL; 1 a 5 de Setembro de 2002; Vitória – ES.
www.aguaseguas.ufff.br / www.aguaseguas.hpg.com.br

MACNEAL, T. P., HOLLIFIELD, H. C., DIACHENKO, G. W., Survey of trihalomethanes and other volatile chemical contaminants in processed foods by purge-and-trap capillary gas chromatography with mass selective detection. **Journal of AOAC International**, v.78, n.2, p.391-397, 1995.

McPHERSON, L. L. Understanding ORP'S role in the disinfection process. **WATER/ Engineering & Management**, v.11, p.29-31, Nov. 1993.

MARRIOT, N. G. **Principles of food microbiology**. New York: Chapman & Hall, 1995. 421p.

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or bromodichloromethane**. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1987. 182p.

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or tribromethane (bromofórmio)**. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1989. 194p.

MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.

NSF. **NSF Certified Products – Public Water Supply Treatment Chemicals**. Capturado em 09/04/2002. Online. Disponível na Internet em <http://www.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?Company=34810&Standard=060>

ODLAUG, T. E., PFLUG., I. J. Sporocidal properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.** v.39, n.7, p.493-498, 1976.

OXYCHEM. **Folha de dados de segurança (MSDS) do dicloroisocianurato de sódio**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 8p., 2001.

OXYCHEM. **ACL 90EUP Chloraniting Composition**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 20p., 2001a.

POMES, M. L., LARIVE, E. M., THURMAN, E. M., et al., **Sources and halocetic Acid/trihalomethane formation potentials of aquatic humic substances in the Wakarusa River and Cliton Lake near Lawrence, Kansas**. Capturado em 23 de Maio de 2002. On line. Disponível na Internet <http://ks.water.usgs.gov/Kansas/pubs/abstracts/etm.est.v3420.html>

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.

ROOK, J., EVANS, S., Renoval of trihalomethane precursors from surface waters using weak base resins. **Journal American Water Works Association**, v.9, n.71, p.520-524, 1979.

SAMPAIO PEREIRA, A. M., **Deteção espectrofotométrica de trihalometanos em águas de abastecimento público**. Porto Alegre: UFRGS, 1989. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989.

SANTOS FILHO, D. F. S. **Tecnologia de tratamento de água**. São Paulo: Nobel, 1985. 251p.

SYMONS, J. M., STEVENS, A. A., CLARK, R. M. et al., **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1981. 289p.

TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Disinfection byproducts (DBP) and their developmental hazards and/or risks to human health**. Virginia: The Chlorine Chemistry Council. 36p., July 1999.

TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Estimation of health risks and safety form exposures to chlorine and chloroform for swimmers in pools**. Maryland: National Association of Gas Chlorinators, Chlorine Chemistry Council, California International Chemical Company. 62p., November 2000.

TRABALHO APRESENTADO NO: VI SIBESA – SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL; 1 a 5 de Setembro de 2002; Vitória – ES.
www.aguaseguas.ufjf.br / www.aguaseguas.hpg.com.br

TERRONES, M. G. H., MELO, G. S., MELO, L. O., FUCHS, C. R., Análises de defensivos agrícolas no leite. IN: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 1996, Viçosa, **ANAIS.....**, Viçosa-MG, 1996, 200p., p.73.

TOMINAGA, M. Y., MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v.33, n.4, p.413-421, Agosto 1999.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. **Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse**. 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.

YOON, J., JENSEN, J. N. Chlorine transfer from inorganic monochloramine in chlorinated wastewater. **Water Environment Research**, v.67, n.5., p.842-847. July/Aug. 1995.

ZARPELON, A. Uso do cloro e os trihalometanos (THM). **Sanare**, v.15, n.15., p.4-6, Jan/Jun. 2001.