



O uso de derivados clorados orgânicos na desinfecção de água para abastecimento público - Estudos de Casos "in locus" por Companhias de Saneamento.

18/05/2012

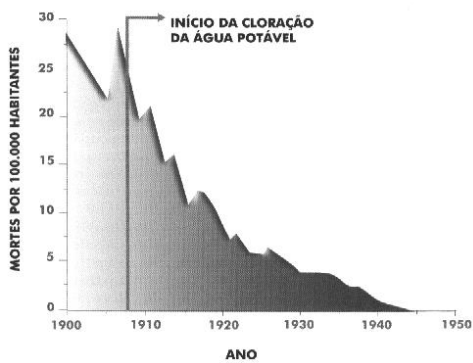
JORGE MACÊDO



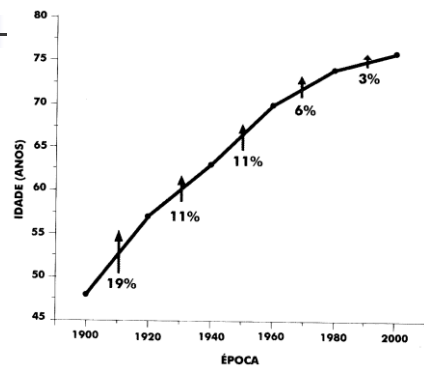
DERIVADOS CLORADOS

IMPORTÂNCIA DO USO DE DERIVADOS CLORADOS PARA MELHORIA DA QUALIDADE DE VIDA DA HUMANIDADE.

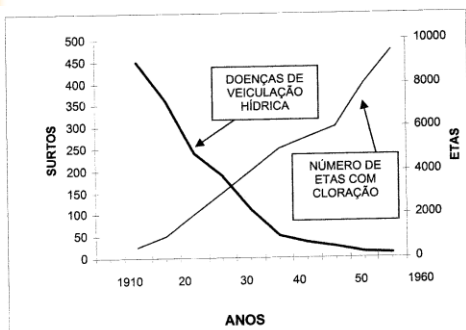
Casos fatais de febre tifóide nos Estados Unidos.



Crescimento da expectativa de vida nos USA após a utilização do processo de desinfecção de água.



Médias anuais de surtos de doenças de veiculação hídrica, entre 1920 e 1960, relacionadas ao número de ETAs com cloração, nos Estados Unidos.



→ O processo de purificação da água através da filtração e cloração foi considerado pelas revistas "*Life*" e "*Veja*", edição especial do Milênio, como um dos 100 fatos (46º) que mudaram o mundo de 1001 até hoje, e talvez o avanço mais importante do milênio na área de saúde pública.

→ Hoje sabe-se que nos países desenvolvidos esse procedimento é responsável diretamente pelo aumento da expectativa de vida da população em cerca de 50%.

DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS e DERIVADOS CLORADOS INORGÂNICOS

DERIVADOS CLORADOS

CLORO



- NÃO EXISTE A SUBSTÂNCIA "*CLORO*", NÃO EXISTE A TERMINOLOGIA NO PONTO DE VISTA QUÍMICO.
- NÃO EXISTE "*CLORO*" NA NATUREZA, EXISTEM SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS QUE POSSUEM O ELEMENTO QUÍMICO "*CLORO*" NA SUA ESTRUTURA QUÍMICA.
- POR EXEMPLO: CLORETO (Cl^-).
- NÃO EXISTE GÁS CLORO (Cl_2) NA NATUREZA, É UM PRODUTO DE REAÇÕES QUÍMICAS.

CORO NA NATUREZA

→ GERALMENTE, ENCONTRADO NA NATUREZA, EM COMBINAÇÕES, TAIS COMO CLORETOS, SENDO ESTES CLORETOS ENCONTRADOS EM MINERAIS, COMO A **HALITA** (NaCl), A **SILVITA** (KCl) E A **CARNALITA** (KCl.MgCl₂. 6H₂O), QUE SÃO ENCONTRADOS EM DEPÓSITOS SUBTERRÂNEOS, NAS MINAS DE SAL.

→ O CORO INDUSTRIAL (GÁS CORO - Cl₂) É PRODUZIDO PRINCIPALMENTE, PELA ELETROLISE DO NaCl FUNDIDO OU EM SOLUÇÃO.

Estruturas químicas dos principais compostos clorados.

Compostos clorados inorgânicos	Teor (%)	Fórmulas
Hipoclorito de sódio	10-12	NaClO
Hipoclorito de cálcio	64	Ca(ClO) ₂
Gás cloro	100	Cl₂
Compostos clorados orgânicos		Fórmulas
Ácido tricloro isocianúrico	90	
Dicloroisocianurato de sódio	56 (**) 60 (*)	

DESINFECÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO COM O USO DE ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO EM TABLETE.

Antonio Alves de Mattos (SABESP).

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (USP/São Paulo), Engenheiro Sanitarista pela Universidade de São Paulo (USP) e Faculdade de Saúde Pública (USP); e Pós – Graduado em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade de Paulista (UNIP).
XV ENCONTRO TÉCNICO AESABESP – 30/08, 31/08 e 01/09/2004 – São Paulo- SP.

- Na análise de custos envolvidos com o agente desinfetante é importante a avaliação da logística completa para a compra, armazenagem, embalagem, transporte, manuseio, preparação, dosagem, sistema de controle e segurança e, o aspecto considerado mais importante, ou seja, os riscos à saúde do pessoal envolvido no processo e os riscos ao meio ambiente.
- As vantagens e benefícios de utilização de tablete de ácido tricloroisocianúrico são estabilidade do ácido tricloroisocianúrico por mais de dois anos, concentração elevada de cloro disponível de 90,0 % de Cl₂, facilidade de transporte e armazenamento, material sólido é mais fácil e seguro no manuseio, lenta e completa dissolução sem formação de resíduos, cloro residual livre em água é mais estável em caso de exposição ao sol e altas temperaturas, influencia no pH equivalente aos outros compostos, derramamentos não são comuns, segurança aos operadores e pessoal nas proximidades da estação de tratamento de água.

Nº de Item	Descrição	Cloro Gasoso		Descrição	Ácido Tricloroisocianúrico	
		Nº de unidade	Custo (R\$)		Nº de unidade	Custo (R\$)
01	Cilindros de Cloro 68,0 Kg (Operação e Entrega)	10	4.000,00	Bombona Plástica Descartável 50 Kg	14	Incluso no Produto
02	Transporte, Carga, Manuseio e Embalagem (SABESP/Fabricante)	10	36,00			
03	Válvulas de Cilindro de cloro	08	320,00			
04	Cloro Gasoso/Transporte (Estocagem/ETA)	07	466,20	Ácido Tricloroisocianúrico (500 Kg)	10	518,00
05	Bombas de Alimentação de água	02	3000,00	Bombas de Alimentação de água	02	Incluso no Produto
06	Donador de Cloro	02	2000,00	Torre de Substituição de Tabletes	02	Incluso no Produto
08	Kit de Segurança para Cilindro e Válvula	02	3000,00			
09	Detector de Cloro	01	600,00			
10	Máscara de Segurança e Aparelho Autônomo para Respiração (Energ)	01	3400,00			
11	Manuseio, Limpeza, Reparo e Inspeção de Cilindros		300,00			
12	Sistema de Lavagem de Gás (Lavagem de Gás)	01	n.c.			
13	Mantimento para Água	01	150,00			
14	Mantimento para cloro	01	150,00			
15	Válvulas de Entrada PVC	10	7000,00	Válvulas de Entrada PVC	04	Incluso no Produto
	Custo Estimado Total (R\$)		35.022,20			518,00

CORO GÁS = R\$35.022,20

TRICORO = R\$518,00

26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 25 a 29 de setembro de 2011
Porto Alegre/RS.

V-022 – GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS E GANHOS AMBIENTAIS, NA ETAPA DE PREPARO E APLICAÇÃO DA SOLUÇÃO CLORADA, NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA EMBASA, UNIDADE REGIONAL DE FEIRA DE SANTANA.

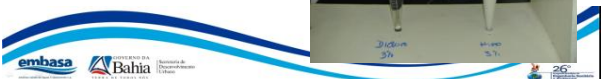
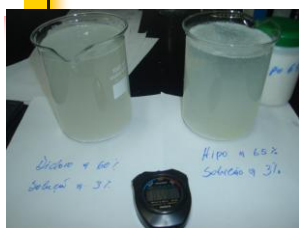
**Daniele Oliveira Justos dos Santos
 Renilson de Oliveira dos Santos
 Aridson Canário França**



Início do estudo referente a geração de resíduo com derivados clorados (Hipoclorito de Cálcio e Dicloroisocianurato de Sódio) - Laboratório da EMBASA – Unidade Regional de Feira de Santana



Preparo das amostras de hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio.
 Ensaios de sólidos.



Resultados dos ensaios realizados com os derivados clorados testados no laboratório da EMBASA/Unidade Regional de Feira de Santana.

COMPARATIVO COMPOSTOS CLORADOS - USO NA URFS

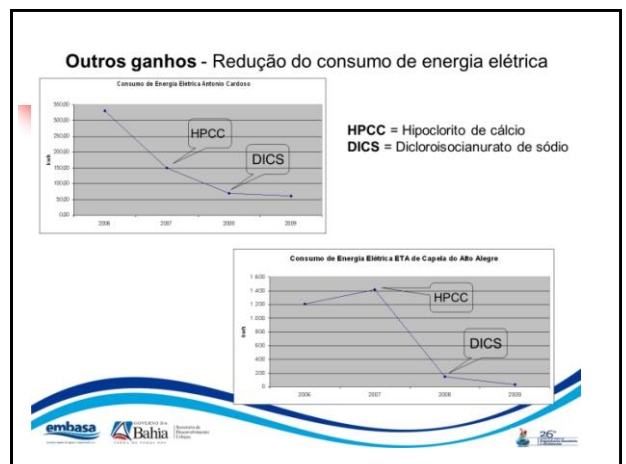
Dados	Água Tratada	Volume da solução preparada				
Alcalinidade	29,5	1.000 ml				
pH	6,74					
Dureza	93,8 mg/L	Temp. Amostra 24C				
Cloretos	105,8 mg/L					
Produto	Hipoclorito Cálcio 65%	Hipoclorito Cálcio 30%	DCSI 60%	DCSI Tablete 57%	DCSI 40%	
Conc. da solução	3%	3%	3%	3%	3%	
Tempo de mistura	10 minutos	10 minutos	10 minutos	10 minutos	10 minutos	
pH da solução clorada	11,75	11,81	5,57	6,95	8,07	
Presença de precipitado	sim	sim	não	não	não	
Aspecto	turva	turva	limpida	pouco turva	ligeiramente turva	
Tempo total de preparo	40 minutos					
Alcalinidade final (mg/L CaCO3)	1.532	2.700	0	0	0	
Após 30 minutos de mistura e 20 minutos de descanso						
Presença de insolúveis	sim	sim	não	não	não	
Presença de precipitado	elevado	elevado	não	não	não	
Aspecto	turva	turva	limpida	pouco turva	ligeiramente turva	



Ensaios do comparativo dos derivados clorados em laboratório

Dados		Água Tratada		Volume da solução preparada		Temp. Amostra		Data:	
Alcalinidade	29,5	1.000 ml		Temp. Amostra 24C		02/10/08			
pH	6,74								
Dureza	91,8 mg/L								
Cloretos	105,8 mg/L								
Produto	Hipoclorito Cálcio	Origem: Água tratada ETA Lustosa							
Conc. da solução	65%	-	DCSI 60%	-	-				
Tempo de mistura	3%	-	3%	-	-				
Tempo de mistura	10 minutos	Hipoclorito de Cálcio	10 minutos	DCSI	-				
pH da solução clorada	11,75	peso 1 (cadinho)	5,57	peso 1 (cadinho)	-				
Presença de insolúveis	sim	26,3928	Não	25,3921	-				
Precipitado	sim	peso 2	Não	peso 2	-				
Aspecto	turva	26,4789	limpida	25,3926	-				
Sólidos Suspenso seco resultado(mg/L)	-	861	-	5	-				
Tempo total de preparo	40 minutos				-				
Alcalinidade final (mg/L CaCO3)	981,8	0	0	-	-				
Tempo de sedimentação	60 min.	60 min.	-	-	-				
Volume de sedimentáveis (ml/L)	98	0	-	-	-				
% cloro no resíduo	1,5	-	-	-	-				

CLORO RESIDUAL NO RESÍDUO → **PERDA: 240,8 Kg de cloro ativo / mês**



ETA Capela A. Alegre

Uso do Hip. de Cálcio



Uso do DCIS



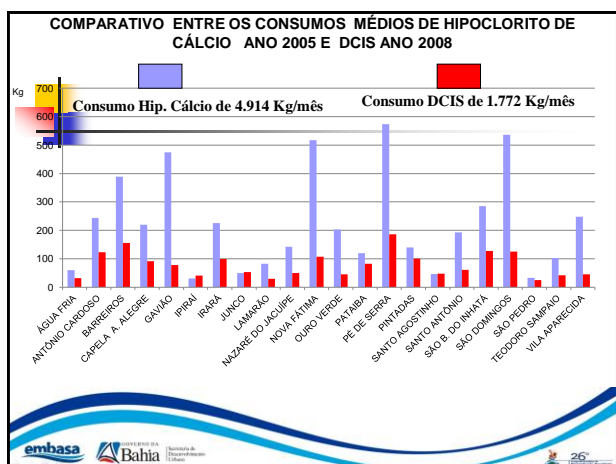

ETA Nova Fátima

Uso do Hip. de Cálcio



Uso do DCIS







V-022 - GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS E GANHOS AMBIENTAIS, NA ETAPA DE PREPARO E APLICAÇÃO DA SOLUÇÃO CLORADA, NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA EMBASA, UNIDADE REGIONAL DE FEIRA DE SANTANA.

26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 25 a 29 de setembro de 2011


CONCLUSÕES

- ✓ Eram preparados 163.800 litros de solução clorada (CaClO), com geração de 16.052,4 litros de resíduos (borra)/mês, impactando no meio ambiente;
- ✓ Sendo perdido 240,8 Kg de cloro ativo / mês;
- ✓ Com o uso da nova tecnologia (DCIS) deixou-se de gerar resíduos durante a etapa de preparo e aplicação da solução clorada;
- ✓ Foram obtidos ganhos ambientais, com revisão dos processos de implantação de novas unidades de tratamento e gestão energética.





TOXICIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICO



TOXICIDADE DO DERIVADO CLORADO ORGÂNICO

→ Estudo realizado por **HAMMOND, BARBEE, INOUE, et al (1986)**, já relata a baixa toxicidade do Cianurato e dos seus derivados clorados e indicam o seu uso no processo de desinfecção de piscinas, participando deste estudo a Monsanto Company, **Olin Corporation**, Nissan Chemical Ind. Ltd., Shikoku Chemicals Corp., ICI Américas Inc. e FMC Corporation.

Toxicidade oral e dérmica, LD em ratos e coelhos, para AC90-Plus (ácido tricloroisocianúrico) e Ácido cianúrico.

Substância	Toxicidade oral – DL em ratos, mg /Kg	Toxicidade Dérmica –DL em coelhos, mg / Kg
ACL 90 – PLUS	600	7600
Ácido Cianúrico	>10.000	>7.940

Fonte: ACL, 1998.

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	2000	-	5000
Cianurato de sódio	>7500	>20000	21440	>7940

Fonte: BAYER, sd.

Resultados para concentração de **cianetos** em águas pré e pós-cloradas com hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio (**MACEDO, 1997**).

SS (mg CRT.L ⁻¹)	pH	CRL (mg.L ⁻¹)	Cianeto (mg.L ⁻¹)
Pré-cloração (HPCS)			
7	5,73	6,98	0,009
70	6,06	69,94	0,009
140	6,18	139,35	0,009
210	6,29	210,11	0,009
Pós-cloração (HPCS)			
7	5,71	7,05	0,007
70	6,08	69,25	0,007
140	6,22	139,03	0,007
210	6,29	210,46	0,007
Pós-cloração (DCIS)			
7	5,91	7,00	0,007
70	6,06	70,03	0,007
140	6,17	139,53	0,007
210	6,28	210,60	0,007

ESTABILIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS

ESTABILIDADE DO DERIVADO CLORADO

Os **derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade máximo de 4 meses** (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

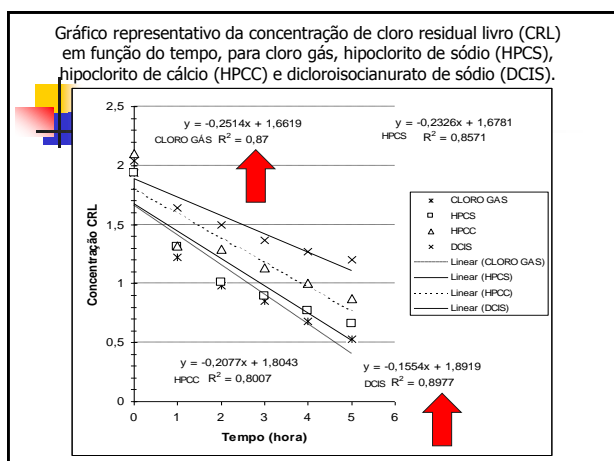
Avaliação da estabilidade de dois derivados clorados de origem inorgânica (cloro gás, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio) e de origem orgânica (dicloroisocianurato de sódio).
Fonte: TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA, 2002.

Desinfecção da amostra com (mg.L ⁻¹ Cl ₂)				
Tempo de contato	Cloro gasoso (residual de cloro – mg.L ⁻¹ Cl ₂)	Hipoclorito de Sódio (residual de cloro – mg.L ⁻¹ Cl ₂)	Hipoclorito de cálcio (residual de cloro – mg.L ⁻¹ Cl ₂)	Dicloroisocianurato de sódio (residual de cloro – mg.L ⁻¹ Cl ₂)
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.

Gráfico representativo da concentração de cloro residual livre (CRL) em função do tempo, para hipoclorito de sódio (HPCS), hipoclorito de cálcio (HPCC) e dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

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



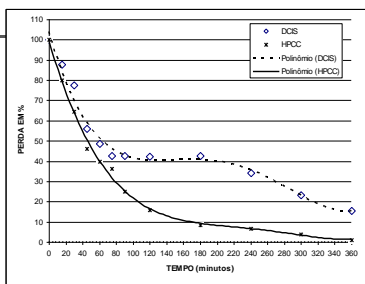
Qual o tempo (X) que CRL (Y) é igual 0 (zero)???

- **CLORO GÁS** → $R^2 = 0,87$
 - $Y = -0,2514X + 1,6619$
 - $0 = -0,2514X + 1,6619 \Rightarrow 0,2514x = 1,6619$
 - $X = 1,6619 / 0,2514 = 6,6105 \cong$ **6,6 horas**
- **HIPOCLORITO DE SÓDIO** → $R^2 = 0,86$
 - $Y = -0,2326X + 1,6781$
 - $0 = -0,2326X + 1,6781 \Rightarrow 0,2326x = 1,6781$
 - $X = 1,6781 / 0,2326 = 7,2145 \cong$ **7,2 horas**

- **HIPOCLORITO DE CÁLCIO** → $R^2 = 0,80$
- $Y = -0,2077X + 1,8043$
- $0 = -0,2077X + 1,8043 \Rightarrow 0,2077X = 1,8043$
- $X = 1,8043 / 0,2077 = 8,687 \approx 8,7$ horas
- **DICLORO ISOCIANURATO** → $R^2 = 0,90$
- $Y = -0,1554X + 1,8919$
- $0 = -0,1554X + 1,8919 \Rightarrow 0,1554x = 1,8919$
- $X = 1,8919 / 0,1554 = 12,1743 \approx 12$ horas
- **CLORO GÁS** → $R^2 = 0,87 \rightarrow 6,6$ horas
- **HIPOCLORITO DE SÓDIO** → $R^2 = 0,86 \rightarrow 7,2$ horas
- **HIPOCLORITO DE CÁLCIO** → $R^2 = 0,80 \rightarrow 8,7$ horas
- **DICLORO ISOCIANURATO** → $R^2 = 0,90 \rightarrow 12$ horas

- Pesquisa realizada pela **SAMA – Saneamento Básico do Município de Mauá**, por FERRARI (2001), denominada “*ensaio de estabilidade*” - compara o dicloroisocianurato de sódio (DCIS) com o hipoclorito de cálcio (HPCC).
- O teste deixou um pedaço de tubo retirado da rede (aço com D = 75 mm que apresentava incrustações) em um becker com água onde foi colocado 5 ppm do produto clorado.
- A cada período de tempo (15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos), retirava-se uma alíquota de 10 mL e dosou-se o teor de cloro residual livre, a cada tempo. Em seguida calculou-se a perda, expressa em porcentagem de cloro.

GRÁFICO - SAMA – Saneamento Básico do Município de Mauá, por FERRARI (2001), denominada “*ensaio de estabilidade*” - compara o dicloroisocianurato de sódio (DCIS) com o hipoclorito de cálcio (HPCC).



Conclusão: “Como ponto de partida e referência, a dosagem de DCIS que devemos utilizar é de 50% da dosagem de HPCC”.

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 Guanambi, 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.

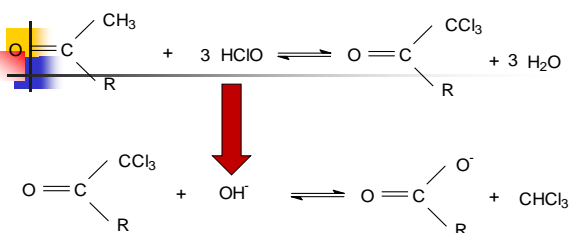
FORMAÇÃO DE THM

Cloro residual livre + Precusores \Rightarrow Trihalometanos +
(Substâncias húmicas) + Outros subprodutos

IMPORTÂNCIA DOS THM's A NÍVEL MUNDIAL

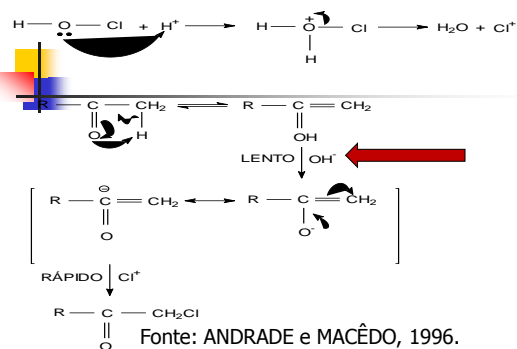
GRAY (1994) ressalta que a importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além serem considerados carcinogênicos são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (**ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas**), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's,

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE THM'S



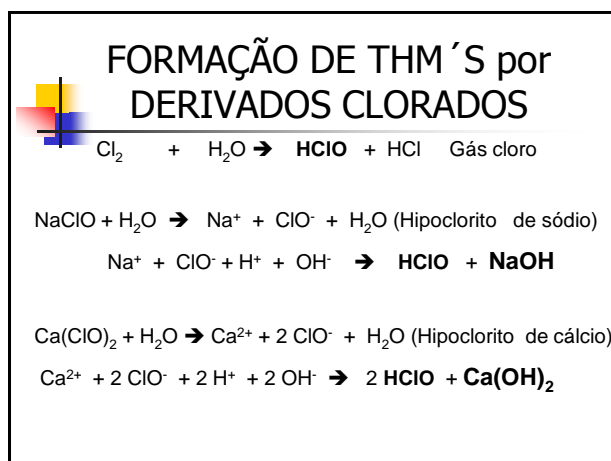
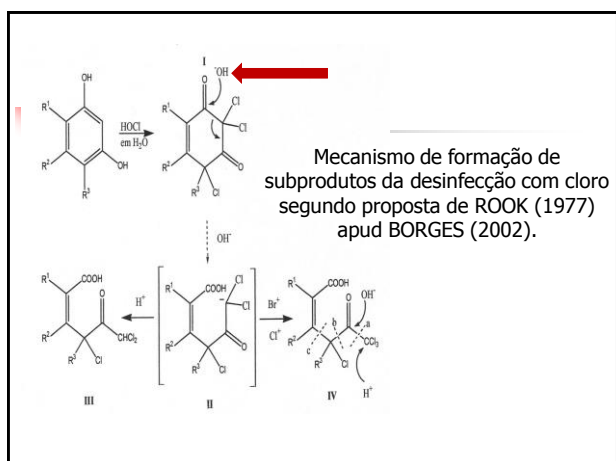
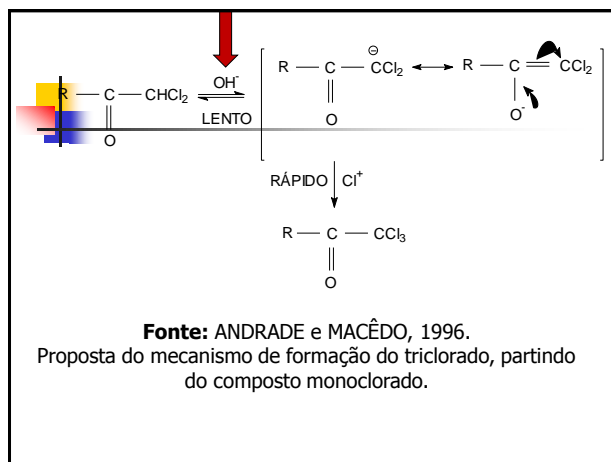
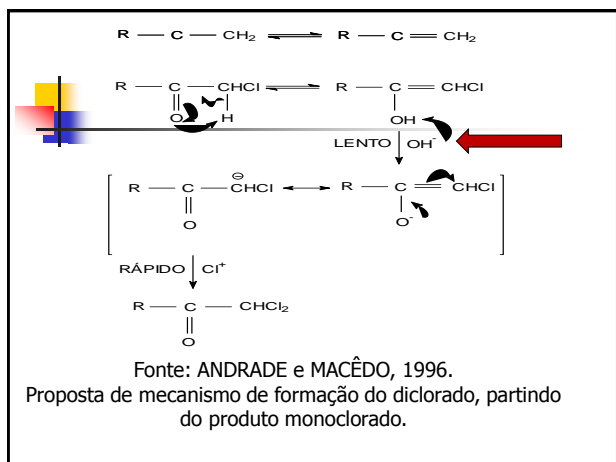
Fonte: MEYER, 1994.

Formação de THM, a partir da reação de HClO com ácidos fúlvicos e húmicos, **segundo VAN BREMEM, 1984.**



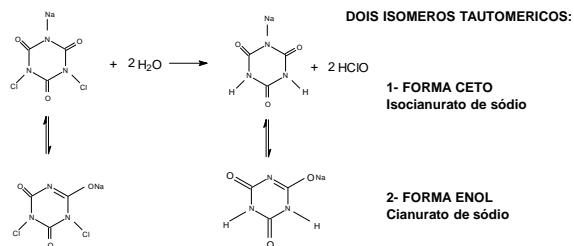
Fonte: ANDRADE e MACÊDO, 1996.

Proposta de mecanismo de formação para o monoclorado.



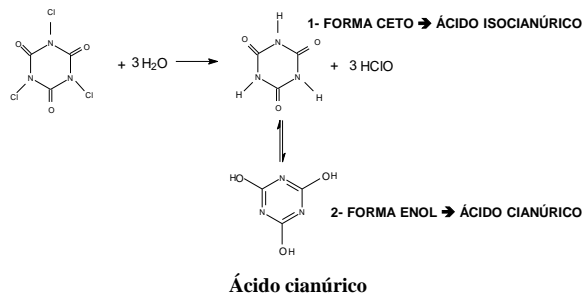
ESTRUTURA QUÍMICA DOS CLORADOS ORGÂNICOS

DICLORO ISOCIANURATO DE SÓDIO



ESTRUTURA QUÍMICA DOS CLORADOS ORGÂNICOS

ÁCIDO TRICLORO ISOCIANÚRICO



Concentrações de clorofórmio encontradas nas amostras após desinfecção, média de duas repetições.

Desinfetante utilizado	THM (µg/L)	Redução da % de formação	THM (µg/L)	Redução da % de formação
	Amostra 16.05.02		Amostra 22.05.02	
Hipoclorito de sódio	42,12	0%	22,79	0%
Hipoclorito de cálcio	37,70	10,49%	24,97	-
Cloro gasoso	26,09	38,05%	14,39	36,86%
Dicloroisocianurato de sódio	25,58	39,26%	16,81	26,23%

Fonte: TROLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA, 2002.

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE THM X DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO.

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		

27 AMOSTRAS
18 amostras
NÃO DETECTOU
7 Amostras < 22,5
ug/L

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: microgramas por litro.
Fonte: CESAMA, 2002; CESAMA, 2004.

Revista Engenharia Sanitária Ambiental – Julho/Setembro 2008.
Formação de Subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica.

PASCHOALATO, TRIMAILOVAS, DI BERNARDO (2008)

Total de THM's, Halocetonitrilas, Halocetonas, Ácidos haloacéticos, formados na pré-oxidação (Hipoclorito de cálcio, 65%), "sem" e "com" coagulação, filtração em papel, pós cloração (Hipoclorito de cálcio) ($\mu\text{g/L}$).

Total de Subprodutos	Controle (24 horas)	Sem coagulação (24 horas)	Com coagulação (24 horas)
TAM (trialometanos)	24,66	74,46	48,32
CH (tridoro acetaldeído ou cloro hidratado)	18,91	26,13	27,32
HAN (haloacetoneitrilas)	4,40	14,73	7,21
HC (haloacetonas)	1,31	3,98	3,38
AHA (Ácidos haloacéticos)	15,42	116,70	86,59
TOTAL	64,70	236,00	172,82

FONTE: A daptado de PASCHOALATO, TRIMAILOVAS, DI BERNARDO (2008)

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

ESTABILIDADE DE DERIVADOS CLORADOS NA REDE – TRABALHOS APRESENTADOS NO 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 20 a 25 de setembro de 2009 - Recife/PE .

→ 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 Cl_2/L para 2,0 mg Cl_2/L** , conseguindo uma redução de **66,66% da dosagem de gás cloro**, e apenas foi acrescentada a **dosagem de 0,5 mg Cl_2/L de dicloroisocianurato de sódio, que conseguiu manter o residual em toda rede.**

→ Em setembro de 2005, foi implantado o sistema na **ETA de Juazeiro/Ba**, que é de responsabilidade do **SAAE - Serviço Autônomo 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 Cl_2/L para 0,8 mg Cl_2/L** , conseguindo uma redução de **55,55% da dosagem de gás cloro**, e apenas foi acrescentada a **dosagem de 0,5 mg Cl_2/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.**

→ 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.

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

- 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;
- Estabilidade do cloro residual na rede de distribuição nos pontos mais distantes do reservatório ao longo do dia;
- Redução de consumo de insumos para manutenção de cloro ativo, durante o período de realização dos testes, quando comparado com uso do cloro gasoso;
- extinção da recloração de Nova Itarana;
- redução de custo com aplicação do dicloroisocianurato de sódio alcançou 44%.

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.

Apárcido Raimundo Fonseca Ferreira - Supervisor de Tratamento da Unidade de Negócios de Caeté.

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 Guanambi, 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.**

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.

Claudio 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%.**

✓ O Dicloroisocianurato de sódio:

Os compostos clorados orgânicos, são produtos de reações do ácido hipocloroso com aminas, iminas, amidas e imidas (DYCHDALA, 1991). Dentre as cloraminas orgânicas destacam-se, o ácido tricloroisocianúrico e **dicloroisocianurato de sódio**.

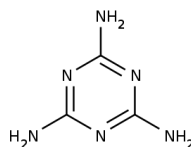
Comercializados na forma de pó, possuem uma maior estabilidade ao armazenamento do que os compostos clorados inorgânicos, chegando a alcançar um prazo de validade de 3 a 5 anos.

Também são mais estáveis em solução aquosa com liberação mais lenta de ácido hipocloroso e conseqüentemente permanecem efetivos por períodos de tempos maiores, mesmo na presença de matéria orgânica.

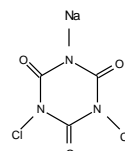
Fonte: (CLEARON, 1997, MACÊDO, 2002; MACÊDO, 2003)

A NOVA FOFOCA LANÇADA NO MERCADO!!!

A ÍNTIMA RELAÇÃO ENTRE CLORADOS ORGÂNICOS – DCIS E MELAMINA.



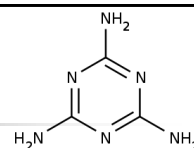
Nome IUPAC
1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine
Solubilidade: 3,1 g/L (20°C)
MM = 126,12



Nome IUPAC
1,3,5-Triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione-1,3-dichloro, sodium
Solubilidade: 250 g/L (25°C)
MM = 219,95

DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO X MELAMINA

MELAMINA



- NÃO CONFUNDIR **MELAMINA** COM SUBSTÂNCIA RESPONSÁVEL PELA COR DA PELE **MELANINA**.
- A substância é um composto cristalino utilizado na fabricação de resinas sintéticas.
- A **melamina** é rica em nitrogênio e **FOI UTILIZADA** para disfarçar leite diluído.
- É o mesmo aditivo que causou mortes de animais de estimação nos EUA no ano de 2008 em razão de rações contaminadas.

- É utilizado em retardadores de fogo em resinas de polímeros porque, seu elevado teor de nitrogênio é transformado em gás nitrogênio quando o composto é queimado ou carbonizado, sendo lançado como um sufocante de chama.
- A melamina (melamine) é usada na fabricação de plásticos (com formol) e produtos antichama (pois libera nitrogênio quando aquecida, como já citado).

- Também é produzida como metabólito após a ingestão de ctiomazina, um composto usado como pesticida.
- Infelizmente, também é usada para adulterar testes por conteúdo de proteínas (quando dosadas por nitrogênio), em alguns produtos alimentícios.
- O produto é diluído e a melamina adicionada para "repor" o nitrogênio da proteína, porém sem valor alimentício.
- Foi encontrado este tipo de adulteração em alguns produtos chineses em 2007 (ração animal) e 2008 (leite e derivados). Devido a baixa solubilidade, a melamina se acumula nos rins e pode levar a crise renal

- Desde 1958 a melamina tem sido usada como fertilizante e ocasionalmente como fonte de nitrogênio não proteico para gado; porém chegou-se á conclusão que não é uma boa fonte de nitrogênio dado que a sua hidrólise nos ruminantes ocorre muito devagar.
- A melamina não tem uso alimentar aprovado, nem existem nenhuma recomendação no Codex Alimentarius.
- A melamina foi uma substância praticamente desconhecida para os nefrologistas até 2008 apesar de ter sido estudada com possível agente diurético há 50 anos atrás, porém nunca chegou á prática clínica.
- Este composto foi notícia quando do evento de contaminação de leite e fórmulas infantis em pó, na China, no ano de 2008.

- A melamina é produzida em grandes quantidades (1,2 milhões de toneladas em 2007) principalmente para uso na síntese de resinas de formaldeído melamina para a fabricação de laminados, plásticos, revestimentos, filtros comerciais, colas ou adesivos, e louças e utensílios de cozinha.

- A dose tóxica **é muito alta**, a toxicidade oral aguda (LD50) é igual **3161 mg/kg** [em ratos] e toxicidade aguda dérmica (LD50) é >1000 mg/kg [em coelhos].
- A melamina não é metabolizada pelos animais e é rapidamente eliminada através da urina. Mais de 90% da melamina ingerida é excretada em 24h inalterada.



- Análogos melamine (**ammeline, ammelide, ácido cianúrico**) podem ser produzidos como impurezas durante o processo de fabricação para a melamina.

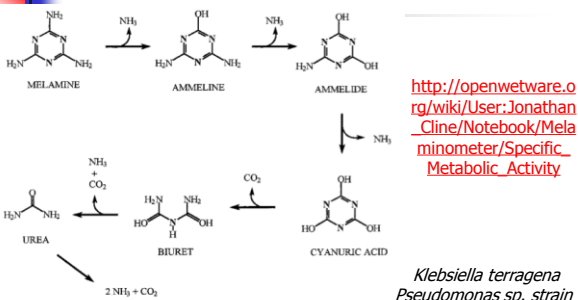


FIG. 1. Pathway of melamine metabolism by *Pseudomonas* strain A and presumptive pathway of melamine metabolism by *K. terrigena*.

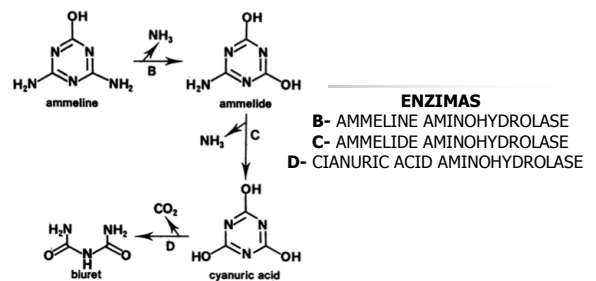
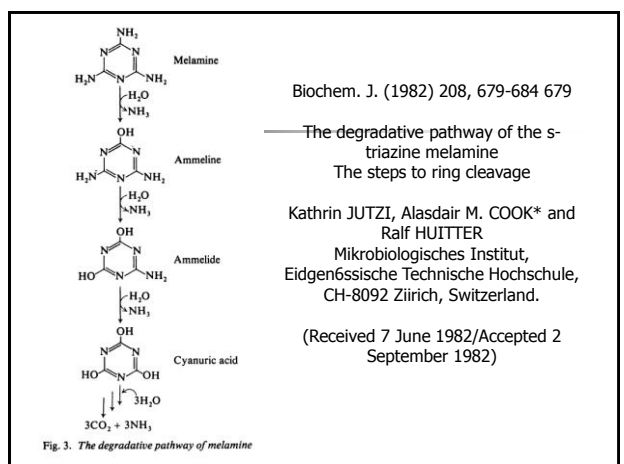
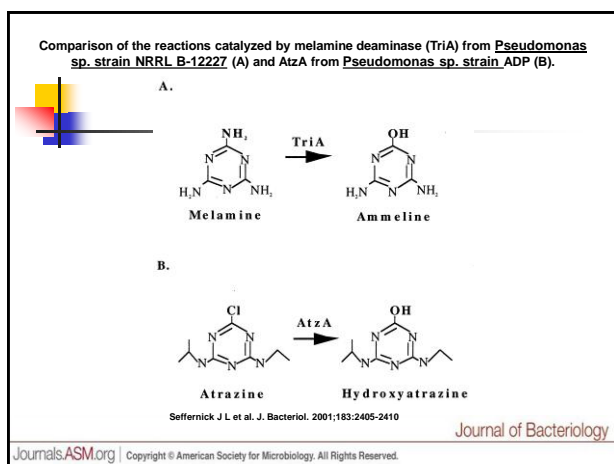
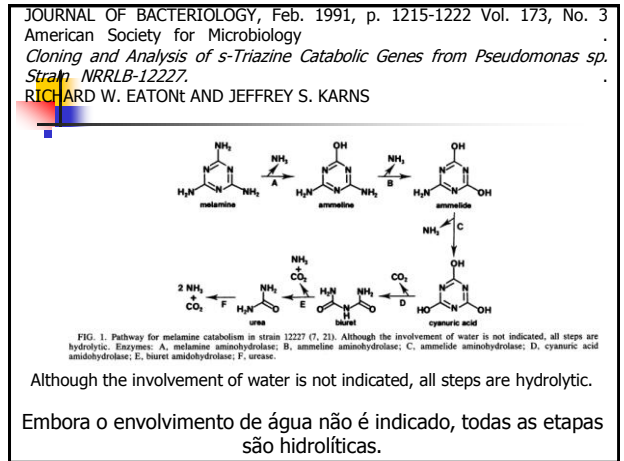
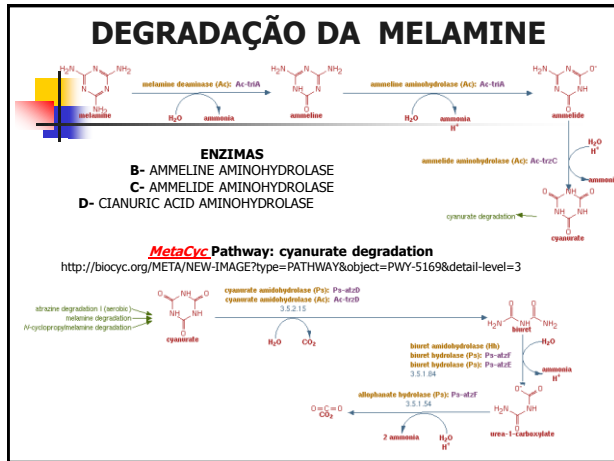
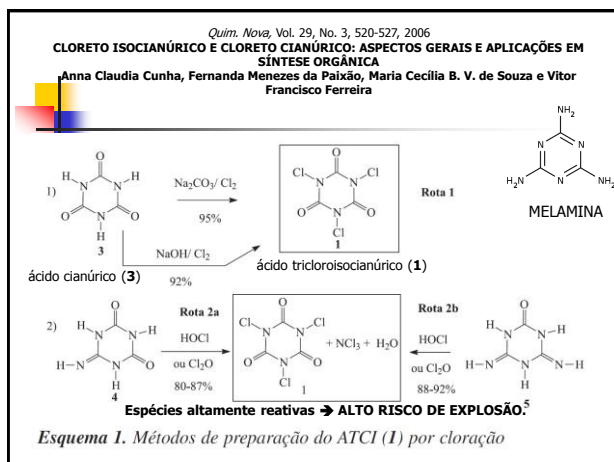


FIG. 1. Pathway for the metabolism of ammeline to biuret (3, 9). Enzymes: B, ammeline aminohydrolase; C, ammelide aminohydrolase; D, cyanuric acid amidohydrolase. The enzymes are encoded by the genes *trzB*, *trzC*, and *trzD*, respectively.

Klebsiella terrigena
Pseudomonas sp. strain





OMS
Melamine and Cyanuric acid:
Toxicity, Preliminary Risk Assessment and Guidance on Levels in Food
 25 September 2008 - Updated 30 October 2008

REFERE-SE A ALIMENTOS CONTAMINADOS

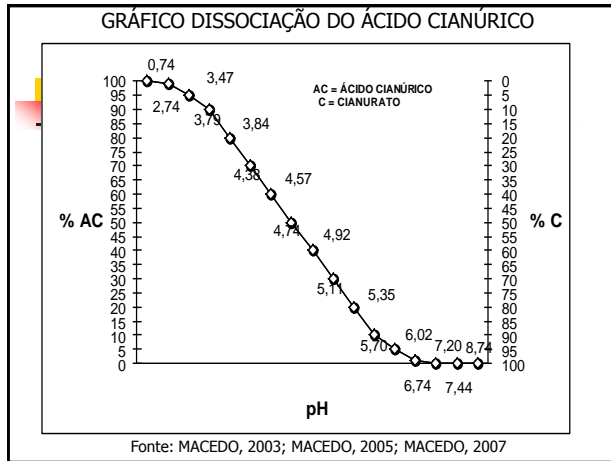
- It is not known whether **the cyanuric acid was also added deliberately or whether it was a by-product of the melamine preparation added**. Analysis of the contaminated ingredient (gluten) responsible for this outbreak revealed the following triazine compounds: melamine 8.4%, cyanuric acid 5.3%, ammeline 2.3%, ammeline 1.7%, ureidomelamine and methylmelamine both <1% (Dobson, et al., 2008).

- Cyanuric acid (CAS No 108-80-5) is a structural analogue of melamine. **It may be found as an impurity of melamine.**
- Pode ser encontrado como uma impureza de melamina.**
- Cyanuric acid is an FDA-accepted component of feed-grade biuret, a ruminant feed additive. It is also found in swimming pool water as the dissociation product of **dichloroisocyanurates** used for water disinfection. Consumer exposure may be through swallowing swimming pool water, through drinking water processed from surface water, and through fish which may accumulate this chemical (OECD 1999). **When used in drinking water for disinfection purposes, sodium dichloroisocyanurate is rapidly dechlorinated to cyanurate.**
- Quando utilizado em água potável para fins de desinfecção, dicloroisocianurato de sódio perde o cloro rapidamente para cianurato.**

Porcentagem de ácido cianúrico e cianurato em relação ao pH.

pH	Ácido Cianúrico (%)	Cianurato (%)
0,74	99,99	0,01
2,74	99	1
3,47	95	5
3,79	90	10
3,84	80	20
4,38	70	30
4,57	60	40
4,74	50	50
4,92	40	60
5,11	30	70
5,35	20	80
5,7	10	90
6,02	5	95
6,74	1	99
7,26	0,3	99,7
7,44	0,2	99,8
8,74	0,01	99,99

Fonte: MACEDO, 2003; MACEDO, 2005; MACEDO, 2007



**Background Paper on
Occurrence of Melamine in Foods and Feed**

Prepared for the WHO Expert Meeting on
Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric Acid

In collaboration with FAO
Supported by Health Canada

Health Canada, Ottawa, Canada
1-4 December 2008

Prepared by
Carla Hills and Luc Pelletier
Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Products and Food
Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada

World Health Organization
Geneva, 2009

- **Toxicity of Melamine**
 - Melamine **is not metabolized** and **is rapidly eliminated in the urine with a half life in plasma of around 3 hours (OECD 1998)**. The compound has a low acute toxicity, with an oral LD⁵⁰ in the rat of **3161 mg/kg** body weight (OECD 1998).
- Toxicity of cyanuric acid:**
Cyanuric acid has **low acute toxicity in mammals, with a rat oral LD⁵⁰ of 7700 mg/kg body weight for rats** (OECD 1999). Several subchronic oral toxicity studies have demonstrated that it causes renal tissue damage, including dilatation of the renal tubules, necrosis or hyperplasia of the tubular epithelium, increased basophilic tubules, neutrophilic infiltration, mineralization and fibrosis. These changes were probably caused by cyanurate crystals in the renal tubules (OECD 1999). **The no-observed-adverse-effect-level (NOAEL) for these effects is 150 mg/kg/day** (OECD 1999). **In humans, more than 98% of an orally administered dose of cyanuric acid is excreted unchanged in urine within 24 hours (Allen et al 1982).**

- Background Paper on Occurrence of Melamine in Foods and Feed**
- Prepared for the WHO Expert Meeting on Toxicological and Health Aspects of
Melamine and Cyanuric Acid.
- In collaboration with FAO Supported by Health Canada Health Canada, Ottawa,
Canada.
1-4 December 2008.
- In a WHO review on NaDCC as a disinfectant in drinking-water, it was estimated that drinking-water treated with the typical concentration of free available chlorine (1 mg/L) would contain the equivalent of 1.6 mg NaDCC/L (63% free available chlorine) and ultimately 1.6 mg cyanuric acid/L (1 mol NaDCC gives 1 mol of cyanuric acid) (WHO, 2004).
 - The maximum potential concentration of cyanuric acid would be approximately 3.2 mg/L, when higher initial doses of free chlorine are required (up to 2 mg/L).

■ WHO (2009)

■ Toxicity of cyanuric acid:

The no-observed-adverse-effect-level (NOAEL) for these effects is 150 mg/kg/day (OECD 1999).

UMA CRIANÇA DE 3 Kg → 450 mg/Kg.dia

UMA CRIANÇA DE 10 Kg → 1500 mg/dia

1.6 mg NaDCC/L (63% free available chlorine) and ultimately 1.6 mg cyanuric acid/L (1 mol NaDCC gives 1 mol of cyanuric acid) (WHO, 2004). The maximum potential concentration of cyanuric acid would be approximately 3.2 mg/L, when higher initial doses of free chlorine are required (up to 2 mg/L).

pH	Ácido Cianúrico (%)	Cianurato (%)
7,44	0,2	99,8

In humans, more than 98% of an orally administered dose of cyanuric acid is excreted unchanged in urine within 24 hours (Allen et al 1982).

2 mg CRL / L

pH = 7,44 → 3,2 mg/L x 0,2 → **0,64 mg/L na forma de ácido cianúrico**

450 mg/dia / 0,64 mg /L = 703 L /dia



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.”

→ **Hiponatremia** é quando há tanta água no corpo que dilui alguns minerais vitais, como sódio, que cai para níveis perigosos. Isso pode levar a uma confusão, dores de cabeça e um **fatal inchaço cerebral**.

→ Há trabalhos que propõem que os atletas restrinjam a ingestão de líquidos para valores **não superiores a 400-800 mL por hora** durante o exercício para reduzir o risco de hiponatremia.

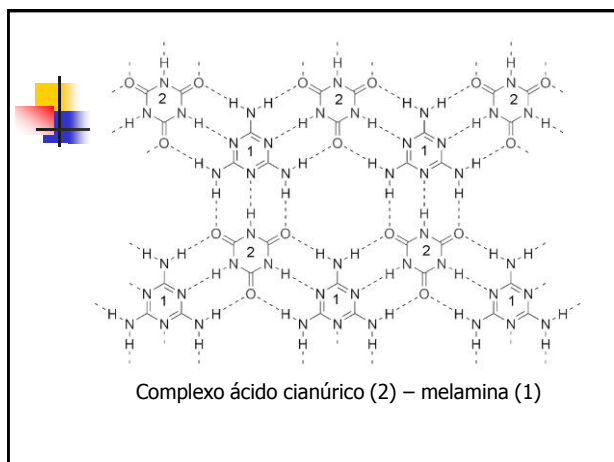
→ O afogamento é definido como a entrada de água em vias aéreas (aspiração).

→ **1 a 3 mL/Kg** de peso corporal de água aspirada (1 copo d'água em adultos), para reduzir a quantidade de oxigênio no sangue em 50%.

■ PARA COMPARAÇÃO O PRODUTO SANLU INCRIMINADO NOS CASOS DA CHINA ESTAVA CONTAMINADO COM **2500 mg de melamina/Kg** de PRODUTO.

COMO SE DETERMINA A PRESENÇA DE ÁCIDO CIANÚRICO EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA???

- A avaliação da concentração de ácido cianúrico é normalmente é realizado **com um teste turbidométrico (Merck Turbidity Test)**.
- Usa como reagente a melamina, para precipitar o ácido cianúrico.
- A turbidez da amostra se altera e é proporcional a quantificação da concentração de CYA.
- Este teste funciona, porque combina **melamina com o ácido cianúrico na água, para formar um complexo que é insolúvel**, ou seja, um precipitado, insolúvel em branco que faz a água ficar turva em proporção à quantidade de ácido cianúrico na mesma (WORLDLINGO, 2010; ENWIKIPEDIA, 2009).



Melamine cyanurate has very low solubility and it is hypothesized that this leads to the formation of melamine cyanurate crystals in the kidney (Dobson et al, 2008).

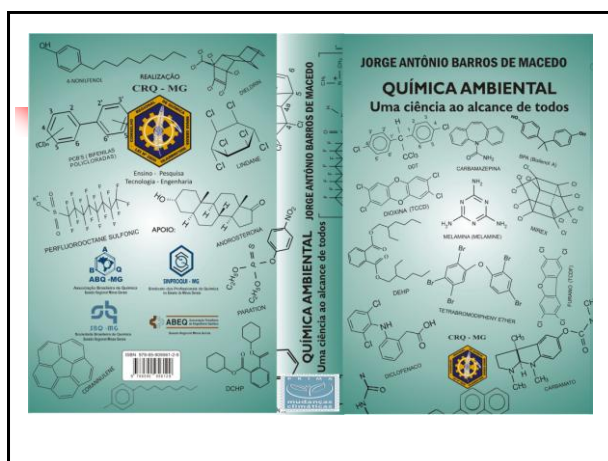
Melamina cianurato tem uma solubilidade muito baixa e é a hipótese de que este leva à formação de cristais melamina cianurato no rim.

- Como se comprovou pelas informações anteriores a presença do **cianurato de melamina, também conhecido como ou melamina-complexo de ácido cianúrico melamina em água é impossível.** Pois é insolúvel em água!!!

LOGO:

É IMPOSSÍVEL VOCÊ TER ÁCIDO CIANÚRICO E MELAMINA EM UMA ÁGUA POTÁVEL QUE SOFREU DESINFECÇÃO UTILIZANDO CLOROS ORGÂNICOS (DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO OU ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO)!!

FORMARIA UM **PRECIPITADO INSOLÚVEL** É A ÁGUA FICARIA APÓS A DESINFECÇÃO **COMPLETAMENTE TURVA!!!**



REALIZAÇÃO: **CRQ - MG**



Estado - Profissional
Núcleo de Regulação

APOIO:




Associação Brasileira de Química
Minas Gerais - Minas Gerais

Sindicato dos Profissionais de Química
Minas Gerais - Minas Gerais




Associação Brasileira de Oxidantes
Minas Gerais - Minas Gerais

Associação Brasileira de Especialistas em Oxidação
Minas Gerais - Minas Gerais

DESINFECÇÃO & ESTERILIZAÇÃO QUÍMICA

JORGE ANTONIO BARROS DE MACEDO

JORGE ANTONIO BARROS DE MACEDO
DESINFECÇÃO & ESTERILIZAÇÃO QUÍMICA

ESTABELECIMENTO DA ÁREA DE SAÚDE (EAS)
ÁGUA DE PISCINA PARA HIDROGINÁSTICA
ÁGUA DE PISCINA PARA HIDROTERAPIA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS
ÁGUA POTÁVEL



PARA REFLEXÃO

“SE NÃO ENCONTRAS O CAMINHO, FAZ O TEU PRÓPRIO”
ANIBAL, O CARTAGINÊS

OBRIGADO PELA ATENÇÃO !!
PROF. JORGE MACÊDO

j.macedo@terra.com.br
barrosdemacedo@gmail.com
www.jorgemacedo.pro.br

