

CYANURIC ACID ($C_3H_3N_3O_3$) – Physical-chemical characteristics, dispersion in the environment, toxicity, formation of DBP's (Disinfection by products), interference in alkalinity and in the disinfection process.

ÁCIDO CIANÚRICO ($C_3H_3N_3O_3$) – Características físico-químicas, dispersión en el ambiente, toxicidad, formación de DBP's (Subproductos de la desinfección), interferencia en la alcalinidad y en el proceso de desinfección.

ÁCIDO CIANÚRICO ($C_3H_3N_3O_3$) – Características físico-químicas, dispersão no meio ambiente, toxicidade, formação de DBP's (Disinfection by products), interferência na alcalinidade e no processo de desinfecção.

REVIEW: ÁCIDO CIANÚRICO ($C_3H_3N_3O_3$) – Características físico-químicas, dispersão no meio ambiente, toxicidade, formação de DBP's (Disinfection by products), interferência na alcalinidade e no processo de desinfecção.

1- Informações gerais e a origem do ácido cianúrico (ACY) (CYA) ($H_3C_3N_3O_3$) nas águas de piscinas

Existem duas fontes de ACY (CYA) na água da piscina:

a- É adicionado na forma sólida (pó) junto com os derivados clorados inorgânicos [como, hipoclorito de sódio – $NaClO$; hipoclorito de cálcio – $Ca(ClO_2)$] para aumentar a estabilidade e/ou presença de ácido hipocloroso ($HClO$) no meio aquoso, a concentração de ácido cianúrico não ionizado é dependente do pH.

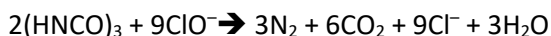
b- Quando se utiliza os derivados clorados orgânicos, como dicloroisocianurato de sódio (DCIS - $C_3Cl_2N_3NaO_3$ ou $C_3Cl_2N_3NaO_3 \cdot 2H_2O$) e ácido tricloroisocianúrico (ATCI - $C_3Cl_3N_3O_3$), que no seu processo de hidrólise liberam além do $HClO$ (ácido hipocloroso) para o meio aquoso o ácido cianúrico, a sua ionização e a concentração de ácido cianúrico não ionizado é dependente do pH.

É importante ressaltar que, a situação de adicionar o ácido cianúrico (CYA) na forma sólida (pó) na água, em função da sua baixa solubilidade (1,1-2 g/L), é completamente diferente daquela em que se utiliza um derivado clorado orgânico, cuja estrutura química possui a propriedade da isomeria tautomérica (que será citada em item posterior) e que no processo de hidrólise irá ser formado CYA. No caso dos clorados orgânicos a maior parte do ácido cianúrico está ionizada, na forma de íons de cianurato (CY^-) que deverão encontrar no meio aquoso o H^+ para formar o CYA na forma não ionizada, veja explicação em item específico (MACEDO, 2019).

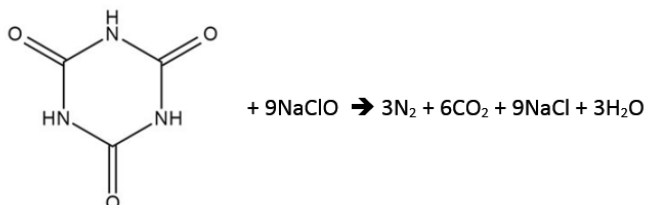
Desde 1958, nos EUA, o ácido cianúrico e os cianuratos têm sido usados na água da piscina para reduzir a taxa de redução fotoquímica de CRL (Cloro Residual Livre), ácido hipocloroso, e íon hipoclorito. Esse aumento da estabilidade do CRL à luz do sol é altamente desejável porque reduz tanto a possibilidade de falhas de desinfecção e a frequência de adições de desinfetante. Os denominados isocianuratos clorados, puro ou em preparações comerciais, também estão disponíveis para uso como desinfetantes na água da piscina (CANELLI, 1974; ASKINS, 2013).

Em teste com metodologia “301 B: CO_2 Evolution - Modified Sturm Test” (OECD, 1992) o ácido cianúrico foi considerado não facilmente biodegradável em estudos de laboratório (OECD, 1999). A OMS – Organização Mundial da Saúde com base em novos testes em documento publicado em 2008, afirma que, ele **biodegrada tanto no solo quanto no sistema hídrico** (WHO, 2008), formando dióxido de carbono e amônia, de forma que, não se acumula no meio ambiente, o que confirma as pesquisas de SALDICK (1975), JESSEE, BENOIT, HENDRICKS, et al. (1983), DE SOUZA, NEWCOMBE, ALVEY, et al. (1998), GHOSH, PHILIP (2006), SATSUMA, 2006; SHIOMI, YAMAGUCHI, NAKAI, et al. (2006) todas citadas por WHO (2008).

Apresenta-se, a seguir, a equação que representa o processo de oxidação do ácido cianúrico pelo íon hipoclorito (ClO^-) (WOJTOWICZ, 2001; TROUBLEFREEPOOL, 2007).



A equação apresentada por WOJTOWICZ (2001) tem origem na patente de um processo nos USA, em nome do inventor Ronald H. Carlson (CARLSON, 1978) para a Empresa FMC Corporation situada na cidade de Filadélfia /Pensilvânia.



Esse registro comprova de modo inequívoco que os resíduos de cianurato gerados pelo uso dos derivados clorados orgânicos conforme a OMS (WHO, 2008) **não irão provocar quaisquer alterações nos compartimentos ambientais**, pois resultam em gases como nitrogênio e gás carbônico e no cloreto de sódio.

O ácido cianúrico tem pH de 4,8 em solução a 1% e conseqüentemente diminui o pH da água da piscina (ASKINS, 2013).

O Quadro 1 mostra a distribuição ambiental de ácido isocianúrico, nos diversos compartimentos, usando um modelo genérico de fugacidade de nível III.

QUADRO 1- Distribuição ambiental de ácido isocianúrico usando um modelo genérico de fugacidade de nível III.

Compartimento	Liberção 100% no ar	Liberção 100% na água	Liberção 100% no solo
Ar	0,1 %	0,0 %	0,0 %
Água	45,5 %	99,6 %	40,5 %
Solo	53,3 %	0,0 %	59,3 %
Sedimento	0,2 %	0,4 %	0,2 %

Fonte: OECD, 1999.

Para servir como referência, o TOTCy (adição total de ácido cianúrico) adicionado como ácido cianúrico para cada 1 mg / L dos três produtos químicos aprovados para uso em água potável, assumindo 100% de pureza química e ácido cianúrico, está apresentado no Quadro 2.

QUADRO 2- Total adicionado como ácido cianúrico para cada 1 mg / L dos três produtos químicos aprovados para uso em água potável, assumindo 100% de pureza química comparados com o ácido cianúrico (ACI ou ACY ou CYA).

DERIVADO CLORADO 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 (DCISa) (NaC ₃ N ₃ O ₃ Cl ₂)	219,95	65	0,587
Dicloroisocianurato de sódio di-hidratado (DCISh)(NaC ₃ N ₃ O ₃ Cl ₂ .2H ₂ O)	255,98	55	0,504
Ácido tricloroisocianúrico (ATI) (C ₃ Cl ₃ N ₃ O ₃)	232,41	92	0,555

Fonte: USEPA, 2017; WAHMAN, 2018.

Veja no Quadro 3 um exemplo numérico da quantidade de ácido cianúrico e cianurato liberada em meio aquoso em pH de 7,34, quando se utiliza diferentes derivados clorados orgânicos.

QUADRO 3– Massa ácido cianúrico no meio aquoso para 453,92 g de derivado clorado orgânico adicionado no meio aquoso com pH 7,34. (Veja item 4.1.2 - pKa ácido cianúrico = 6,97 /25°C).

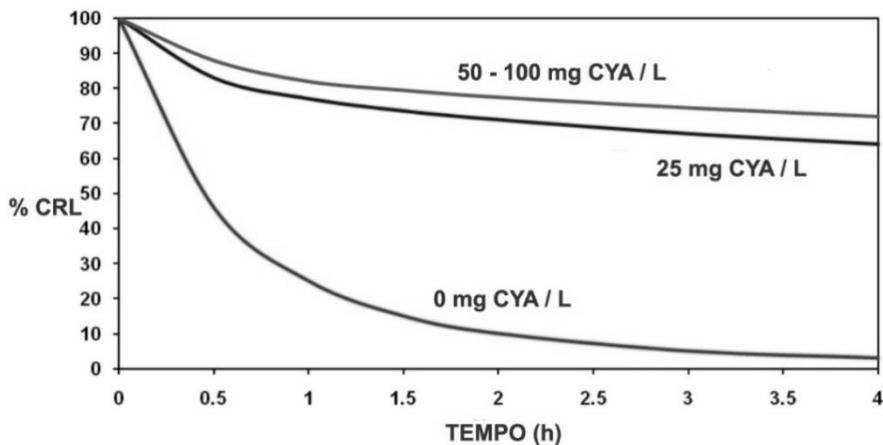
Produto	Massa do derivado clorado adicionada no meio aquoso	Contribuição de ácido cianúrico (g) para o meio aquoso	Massa (g) dissociada na forma de cianurato (CY-) - pH = 7,34	Massa (g de ácido cianúrico (HCY)) não dissociada - pH = 7,34
Dicloroisocianurato de sódio anidro	453,292g	266,082 g	186,257	79,824
Dicloroisocianurato de sódio dihidratado	453,292g	228,459 g	159,921	68,537
Ácido tricloroisocianúrico	453,292g	251,577 g	176,103	75,4738

1 Libra = 0,453292 Kg = 453,292 g / HCY – ácido cianúrico não dissociado // CY- - cianurato
 pH = 7,34 → % de ácido cianúrico não dissociado = 30 // % de cianurato = 70 // Fonte: MACEDO, 2019.

Sabe-se que a CYA protege o cloro da degradação UV. Foi citado muitas vezes que 90-95% do CRL é perdido dentro de 2 horas por exposição direta à luz solar, nas condições em que a água é muito superficial e se o pH é próximo a 7,5. A meia-vida do ácido hipocloroso (HClO) em sol direto, ao meio-dia, é de cerca de 2 horas, enquanto, para íon hipoclorito (ClO⁻), é cerca de 20 minutos e para uma mistura 50/50 de HClO e ClO⁻ em pH próximo de 7,5 é cerca de 30 minutos. Com uma profundidade de 4,5 pés (≈1,37 m) a meia-vida do CRL é de cerca de 1 hora e a perda mais típica após 2 horas é próxima de

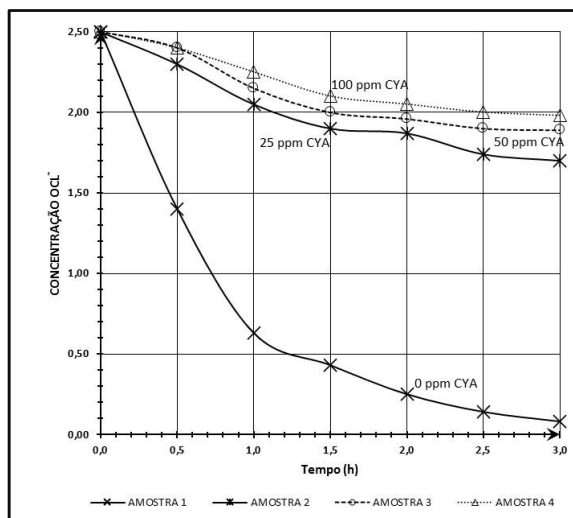
75%. Sem nenhuma dúvida o principal é que, sem CYA na água, o CRL é degradado rapidamente pela luz solar (LOWRY, 2012).

As Figuras 1 e 2 correspondem aos gráficos que apresentam a perda de CRL em função da presença de concentrações diferentes e de ausência do ácido cianúrico, de referências bibliográficas diferentes.



Fonte: NELSON (1975) apud ANSI/APSP, 2009, 2018; NELSON (1975) apud APSP, 2014; LISBOA, 2016, 2018.

FIGURA 1- Gráfico da perda de CRL em função da presença e ausência de concentrações diferentes do ácido cianúrico (estabilizante).

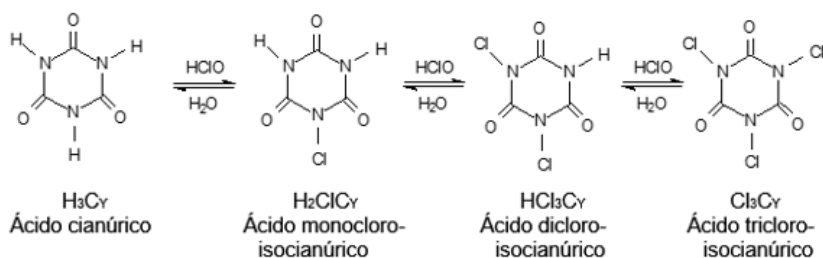


Fonte: QUEENSLAND GOVERNMENT, 2007.

FIGURA 2- Gráfico da perda de CRL na forma de ClO^- (hipoclorito) em função do teor de ácido cianúrico.

Como já citado, quando se adiciona ácido cianúrico na água da piscina, em conjunto com o derivado clorado inorgânico - estamos transformando o cloro inorgânico em cloro orgânico.

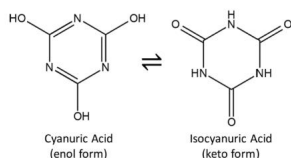
Quando se utiliza ácido cianúrico, o ácido hipocloroso está sempre em equilíbrio com o CRL e com o ácido cianúrico. Conforme sugerido pela equação a seguir, a estabilização do resultado do cloro resulta de uma reação de cloro livre (ácido hipocloroso ou hipoclorito) com ácido cianúrico para dar cloro disponível com ácido cianúrico.



Fonte: GRUBER, LI, 2003.

A estabilidade das estruturas dos cianuratos clorados é função de que essas moléculas possuem **isomeria**. **A isomeria é um fenômeno que ocorre quando duas ou mais substâncias diferentes possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes propriedades e fórmulas estruturais, afirma-se que essas substâncias são isômeras entre si.** A palavra “**isômero**” foi criada pelo cientista Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) e vem do grego *isos*, que significa “igual” ou “mesmo” e *meros*, que é “parte”; significando, portanto, “**partes iguais**”.

As moléculas do cianuratos clorados possuem a isomeria denominada de tautomeria, que é o caso particular de isomeria funcional. Essa isomeria é um caso especial da isomeria plana, onde os isômeros pertencem às funções químicas diferentes e estabelecem um equilíbrio químico dinâmico. Os casos mais comuns ocorrem entre: aldeído e enol, cetona e enol.



Fonte: MACEDO, 2019; Adaptado WAHMAN, 2018.

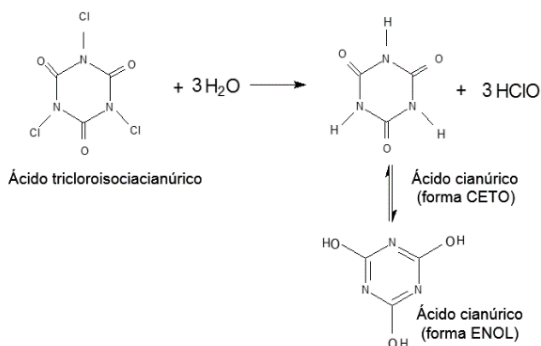


FIGURA 3- Estruturas químicas das formas tautoméricas (ceto e enol) do ácido cianúrico e reação de hidrólise do ácido tricloroisocianúrico.

O Quadro 4 apresenta algumas características do ACY, DCISa, DCISh, ATIC.

O pH da solução saturada de ACY em água (20°C) varia de 3,8–4,0 /4,8. A sua solubilidade = 1,6-2 g/L de H₂O.

QUADRO 4- Algumas características do ACY, DCIS e ATIC.

Propriedade	Ácido cianúrico (ACY)	DCIS anidro	DCIS dihidratado	ATIC
CAS Number	108–80–5	2893–78–9	51580–86–0	87–90–1
Fórmula Molecular	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃ .2H ₂ O	C ₃ Cl ₃ N ₃ O ₃
Massa molecular	129,07	219,95	255,98	232,41
% Cloro Residual Total (teórico)	0	65	55	92
% Ácido cianúrico (teórico)	100	59	50	56
pH, solução 1% (salvo indicação em contrária)	(3,8-4,0)** (3-4)*** 4,8 (saturada solução)	6,0 (6,0-7,0)	6,0 (6,0-7,0)	2,8
Solubilidade (mg/L H ₂ O)	2.010 (25°C) (1.600-2.000)	24.000 (20°C)	28.000 (20°C)	1.400 (20°C)
CRT (mg Cl ₂ /L) por procedimento FIFRA (Teórico)*	Não aplicável	≅0,77 (0,81 – FIFRA)	≅0,87 (0,69 – FIFRA)	≅0,52 (0,76 – FIFRA)
Total Cianurato (mg/L) por procedimento FIFRA (Teórico)*	Não aplicável	≅0,63 (0,73 – FIFRA)	≅0,71 (0,63 - FIFRA)	≅0,43 (0,46 – FIFRA)

* Liberação de 1 mg de CRT/L de H₂O. ** SIGMA-ALDRICH *** POOLPRO



DCIS – Dicloroisocianurato de sódio ATIC – Ácido tricloroisocianúrico ACY – Ácido cianúrico CRL

– Cloro Residual Livre CRT - Cloro Residual Total

FIFRA - United States' Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Registration Act.

Fonte: Adaptado WAHMAN, 2018; Adaptado WAHMAN, 2018a; SIGMA-ALDRICH, 2019; POOLPRO, 2018.

A referência bibliográfica BOBADILLA, GONZÁLEZ, LORZA, GÓMEZ (2019) indica como origem para o valor no nível de 100 ppm de ácido cianúrico a publicação de MACÊDO (2003) - “O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização”, que se tornou referência para as publicações posteriores.

Article
Effecting Partial Elimination of Isocyanuric Acid from Swimming Pool Water Systems

Marina Corral Bobadilla ^{1,*}, Eliseo P. Vergara González ², Rubén Lostado Lorza ¹ and Fátima Somovilla Gómez ¹

¹ Department of Mechanical Engineering, University of La Rioja, 26004 Logroño, La Rioja, Spain; ruben.lostado@unirioja.es (R.L.L.); fatima.somovilla@unirioja.es (F.S.G.)
² Department of Mining Exploitation and Prospecting, University of Oviedo, 33004 Oviedo, Principality of Asturias, Spain; vergaraeliseo@uniovi.es
 * Correspondence: marina.corral@unirioja.es; Tel: +34-941-299-274

Received: 6 March 2019; Accepted: 3 April 2019; Published: 6 April 2019 check for updates

Isocyanuric acid has received recognition for this ability but has also received the blame for over stabilization which reduces chlorine's effectiveness. This loss in effectiveness could possibly result in recreational water emerging diseases due to water quality standards being compromised. Thus, an isocyanuric acid level of 25–75 ppm is recommended with an upper limit of 100 ppm [27]. Thus, most health and hygiene regulations require a purge and daily renewal of 5% of fresh water in the pool to remove the excess isocyanuric acid. The fresh water is obtained from network water.

27. De Macedo, J.A. O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização. *Revista Controle da Contaminação* 2003, 6, 32–38.

Os níveis indicados para o ácido cianúrico são apresentados no Quadro 5, o valor indica um consenso entre as diversas instituições há muitos anos.

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)
"TenState" Standard	100 (GREAT LAKES, 1996)

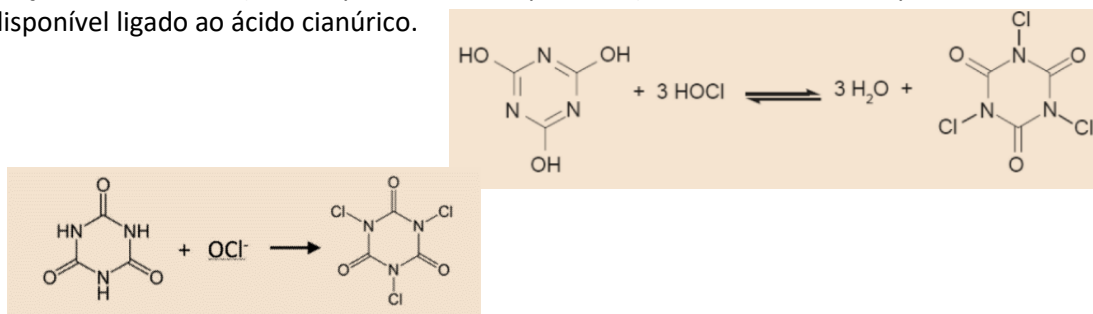
CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services

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.

Quando o ácido cianúrico é utilizado ou está presente no meio, o ácido hipocloroso está sempre em equilíbrio com o cloro disponível ligado ao ácido cianúrico. Como sugerido pela equação abaixo, a estabilização do cloro residual resulta de uma reação do cloro livre (ácido hipocloroso ou hipoclorito) com ácido cianúrico para dar cloro disponível ligado ao ácido cianúrico.



Fonte: ANSI/APSP, 2009, 2018; APSP, 2014; PULSARSYSTEMS, 2017; CHM, 2003; WACKETT, AKSAN, MUTLU, et al., 2015.

1.1- Como definir o nível de ácido cianúrico na água de uma piscina POR INTERESSES COMERCIAIS

Veja a atuação de uma empresa para lançar ao mercado uma informação que é de seu interesse, para criar uma posição sobre um parâmetro químico, cuja concentração pode interferir sobre o(s) produto(s) que tem interesse em vender. O pior é que algum(ns) passam a reproduzir esse nível de concentração como uma verdade, apesar de ser definida em função do seu interesse comercial, **sem nenhuma sustentação científica**.



<https://blog.orenda-tech.com/cyanuric-acid>

Fonte: ORENDA, 2020.

No caso de uma liberação fecal acidental (AFR), o CDC publicou um limite recomendado para ácido cianúrico (CYA) em 15ppm para piscinas comerciais. A grande maioria das piscinas ao ar livre na América já tem muito mais de 15 ppm de CYA, então o que pode ser feito?

While the CDC's recommended limit is 15 ppm for a commercial pool, the ideal sunlight protection is around 30 ppm. We at Orenda recommend no more than 50 ppm CYA, because as you can see from the chart at the beginning of this article, the vast majority of chlorine is already protected at 30 ppm. Given that pH no longer controls the strength of chlorine in a pool with stabilizer present, managing the free chlorine to cyanuric acid ratio (FC:CYA) becomes paramount. 50 ppm is manageable, but when you get higher than 50, it becomes more challenging to maintain effective sanitization.



Fonte: ORENDA, 2020.

Enquanto o limite recomendado pelo CDC é de 15 ppm para uma piscina comercial, a proteção solar ideal é de cerca de 30 ppm. NÓS DA ORENDA RECOMENDAMOS NÃO MAIS QUE 50 ppm de CYA, porque como você pode ver no gráfico no início deste artigo, a grande maioria do cloro já está protegida em 30 ppm. Dado que o pH não controla mais a força do cloro em uma piscina com estabilizador presente, o gerenciamento da proporção de cloro livre para ácido cianúrico (FC:CYA) torna-se primordial. 50 ppm É GERENCIÁVEL, MAS QUANDO VOCÊ FICA ACIMA DE 50, TORNA-SE MAIS DESAFIADOR MANTER UMA HIGIENIZAÇÃO EFICAZ.

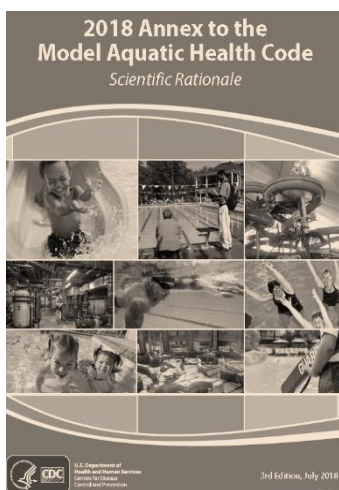
A new way of thinking

In our opinion at Orenda, the cyanuric acid conversation offers our industry a new way of thinking. It also offers pool owners who have been struggling with algae and other problems another reason to switch to a non-stabilized chlorine. We are not saying stabilized chlorines are obsolete, but we question whether or not they should be used as a primary chlorine all season long. Perhaps a better approach is to start the season with trichlor until the CYA gets to the ideal level (below 50 ppm at the most), then switch to something else, like cal hypo or liquid chlorine.

Fonte: ORENDA, 2020.

EM NOSSA OPINIÃO NA ORENDA, A CONVERSA SOBRE O ÁCIDO CIANÚRICO OFERECE À NOSSA INDÚSTRIA UMA NOVA MANEIRA DE PENSAR. Também oferece aos proprietários de piscinas que lutam com algas e outros problemas OUTRO MOTIVO PARA MUDAR PARA UM CLORO NÃO ESTABILIZADO. Não estamos dizendo que os cloros estabilizados são obsoletos, mas questionamos se eles devem ou não ser usados como cloro primário durante toda a temporada. Talvez uma abordagem melhor seja começar a temporada com tricloro até que o CYA atinja o nível ideal (abaixo de 50 ppm no máximo), depois mude para outra coisa, como hipocal ou cloro líquido.

Veja a seguir, quando se consulta os textos das publicações originais, como a empresa distorce a informação, **quando afirma que o CDC indica 15 ppm para uma piscina comercial e cita um gráfico apresentado em uma publicação.**



2018 MAHC ANNEX	5.0 Facility Operation & Maintenance	142
5.7.3.1.3.1 Cyanuric Acid		
a SAFETY factor of 2 so that 2 ppm is the minimum concentration of using stabilized products. More data are needed to understand the impact of increasing cyanurate levels on pathogen inactivation to assess what this level should be. Until that time, the MAHC first adopted a concentration of less than or equal to 100 ppm, as has the World Health Organization ⁴⁵¹ . The maximum allowable CYA value was reduced from 100 ppm to 90 ppm to avoid the need for operators to make dilutions since 100 ppm is the maximum level measured in the test. The		

Fonte: CDC, 2018.

MAIS DADOS SÃO NECESSÁRIOS PARA ENTENDER O IMPACTO DO AUMENTO DOS NÍVEIS DE CIANURATO NA INATIVAÇÃO DE PATÓGENOS PARA AVALIAR QUAL DEVE SER ESSE NÍVEL. Até então, o MAHC adotava pela primeira vez uma concentração menor ou igual a 100 ppm, assim como a Organização Mundial da Saúde⁴⁵¹. O VALOR MÁXIMO DE CYA PERMITIDO FOI REDUZIDO DE 100 PPM PARA 90 PPM PARA EVITAR A NECESSIDADE DOS OPERADORES FAZEREM DILUIÇÕES, POIS 100 PPM É O NÍVEL MÁXIMO MEDIDO NO TESTE.

2018 MAHC ANNEX	5.0 Facility Operation & Maintenance	144
Research		
Though the data shows CYA use increases the inactivation time of many pathogens, the MAHC recommends a study is conducted on specific pathogens and inactivation rates at differing CYA levels, up to at least 200 ppm (mg/L). New <i>Cryptosporidium</i> inactivation data demonstrate that, at higher levels of cyanurate, inactivation is		

Fonte: CDC, 2018.

Embora os dados mostrem que o uso de CYA aumenta o tempo de inativação de muitos patógenos, O MAHC RECOMENDA QUE UM ESTUDO SEJA REALIZADO EM PATÓGENOS ESPECÍFICOS E TAXAS DE INATIVAÇÃO EM DIFERENTES NÍVEIS DE CYA, ATÉ PELO MENOS 200 ppm (mg/L).

A publicação de ORENDA (2020) cita um gráfico na sua publicação para justificar o valor indicado unilateralmente de 50 ppm como referência: “...você pode ver **no gráfico no início deste artigo**, a grande maioria do cloro já está protegida em 30 ppm...” (ORENDA, 2020).

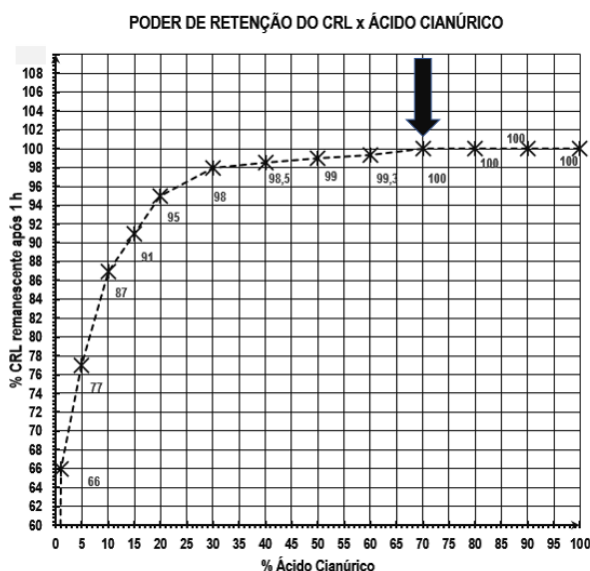
CYA, Benefactor or Bomb ~ Copyright, Kent Williams, December 12, 1997, Newcastle, California

Cyanurics ~

Benefactor or bomb?

by Kent Williams, Executive Director of the Professional Pool Operators of America

Another surprise: As effectiveness (in terms of ORP) is lost with rising cyanuric concentration, a flattening of the curve occurs around 70 ppm CYA; here's where no appreciable additions of chlorine will make *any* difference in the resultant level of ORP! Look at the three short curves in Figure 1 as they



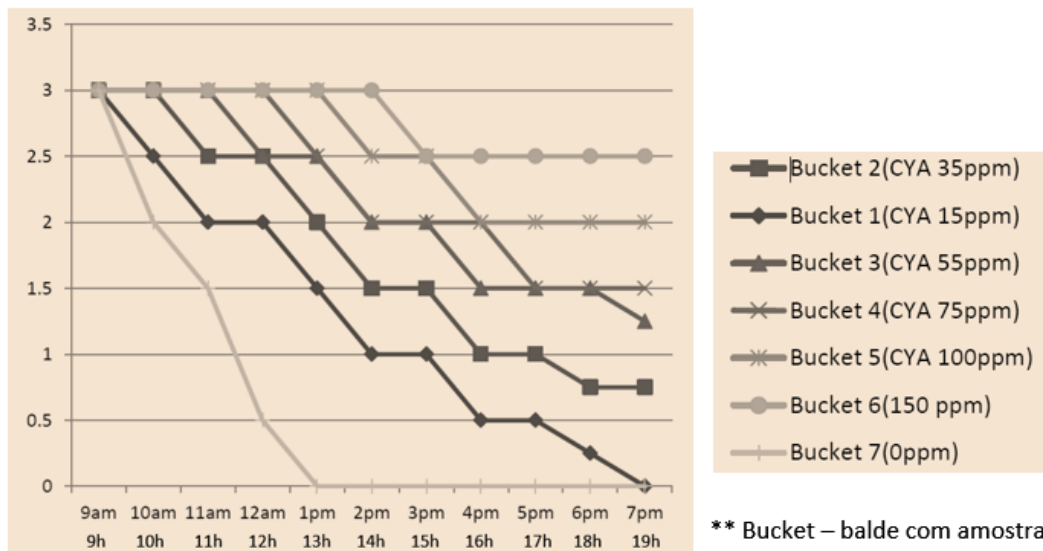
Outra surpresa: Como eficácia (em termos de ORP) é perdido com o aumento da concentração de cianúrico, **UM ACHATAMENTO DA CURVA OCORRE EM TORNO DE 70 ppm CYA**; aqui é onde não há acréscimos apreciáveis de cloro fará qualquer diferença no nível resultante de ORP!

FONTE: Adaptado WILLIANS, 1997.

A empresa literalmente alterou a informação da publicação original, que informa que achatamento da curva inicia em torno de 70 ppm de CYA!!

Mais uma publicação científica que literalmente contradiz a informação da ORENDA (2020) que o nível ideal para proteção do CRL é “50 ppm de CYA”, é a pesquisa relativa, a uma dissertação para receber o título de “*Master of Environmental Assessment*”, de ASKINS (2013) com título “*Cyanuric Acid in Commercial Swimming Pools and its Effects on Chlorine’s Staying Power And Oxidation Reduction Potentials*”.

No gráfico a seguir, nota-se que, na concentração de 100 ppm de ACY, teríamos em 10 hs de exposição uma perda de 33,33% (de 3 ppm depois de 10 h se mantém na água 2 ppm de CRL), enquanto a perda com a presença de 75 ppm de ACY chega a 50% do valor de CRL e que a perda com 55 ppm e maior que 50% do CRL.



Fonte: ASKINS, 2013.
FIGURA 19- Gráfico de leituras de cloro residual livre em relação aos níveis de ácido cianúrico durante um período de 10 horas de exposição aos raios ultravioleta (dados retirados do teste realizado em 07/04/13).

PORQUE O ÁCIDO CIANÚRICO MÁXIMO NÃO PODE SER 100 ppm?

R: PORQUE A ORENDA DECIDIU NA CONVERSA INTERNA SOBRE O ÁCIDO CIANÚRICO OFERECER À NOSSA INDÚSTRIA UMA NOVA MANEIRA DE PENSAR, QUE **50 PPM É GERENCIÁVEL**, MAS QUANDO VOCÊ ULTRAPASSA 50, TORNA-SE MAIS DESAFIADOR MANTER UMA HIGIENIZAÇÃO EFICAZ!! Afirmação é totalmente contraditória às pesquisas apresentadas, as quais, não tem vinculação com o interesse comercial.

NÃO EXISTE NENHUMA PESQUISA SEM INTERESSE COMERCIAL QUE COMPROVE QUE 50 ppm SEJA O LIMITE ACEITÁVEL MÁXIMO PARA O TEOR DE ÁCIDO CIANÚRICO!!

1.2- As formas de reduzir a concentração do ácido cianúrico na água de piscina

1.2.1- Através das perdas de água no processo de uso da estrutura aquática e/ou do processo de limpeza de filtros, da aspiração de contaminantes depois da floculação/decantação de partículas.

É importante ressaltar que é impossível no pH na faixa indicada para águas de piscinas (7,2-7,8) ter o ácido cianúrico somente na **forma não ionizada**. A tabela do **item 4.1.2** mostra que somente é possível ter 100% de **ACY (ACI) não ionizado** em pH menor que 2,97. Esse pH pode ser considerado impossível de ocorrer em condições normais de tratamento de água (MACEDO, 2003, 2003a, 2009; 2019). Na faixa de pH de 7,2-7,8 a concentração de ácido cianúrico não ionizado varia de 40% (7,15) a 10% (7,92).

A piscina também está sujeita à perda normal de parte de sua água pelo uso por banhistas (**splash-out** – respingos para fora e **carry out** – carregar para fora), transbordamentos por chuvas, a perda por aspiração dos resíduos depositados no fundo na piscina pelo processo de floculação/decantação para redução da turbidez e a retro lavagem frequente dos filtros (ASKINS, 2013). Esta última é prática também obrigatória, que por si só impede um aumento do residual de ácido cianúrico na água e promove a diluição dos sólidos totais (GRUBER, LI, 2003).

A perda de água da piscina por **splash-out** e **carry out**, embora pareça pouco significativa, foi estudado e estimado como sendo, em média, 80 litros por semana para uma família de quatro pessoas. Se imaginarmos que essa família possui uma pequena piscina de 20 m³ de capacidade, a renovação da água só por splash-out e carry-out seria de 0,4% por semana. Tipicamente, levando em consideração os demais fatores acima mencionados, em geral, considera-se que, 1,5-2% da água de uma piscina deve ser renovada a cada semana, o que equivale a uma troca completa de toda a água da piscina após um ano (51 semanas) (GRUBER, LI, 2003).

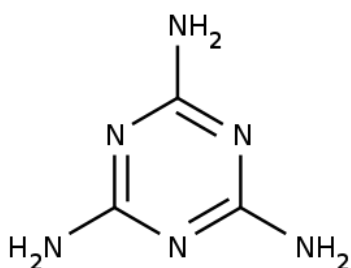
Segundo GRUBER, LI (2003), a concentração de ácido isocianúrico só atingirá o valor de 150 ppm em mais de 10 anos. Como na prática, por um motivo ou outro, dificilmente uma piscina permanece uma década sem esvaziamento e troca completa de sua água, pode-se considerar altamente improvável atingir esse nível (GRUBER, LI, 2003).

Com base em novas informações, valor do pKa para o ácido cianúrico (ACI) e da sua hidrólise, refaz-se os cálculos apresentados por GRUBER, LI (2003), considerando que, no final de um ano restará na água da piscina 11,596 (mg ACI/L de água) / ano. Para alcançar os 150 ppm de sobra em um ano, precisamos = $150 : 11,596 = 13$ anos.

Com as pesquisas apresentadas anteriormente, mostra-se claramente que níveis de concentrações altos será impossível de serem alcançados, MAS, se entender que deve reduzir os níveis de ácido cianúrico basta trocar parte da água da piscina.

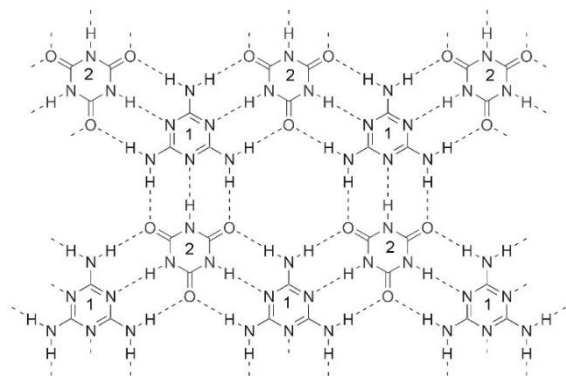
1.2.2- A indicação de uso da melamina

Inicialmente é muito importante não confundir **melamina** (melamine) com substância responsável pela cor da pele **melanina**. Está nesse review tratando do uso da melamina, ressaltando, que **O AUTOR** desse review **NÃO INDICA** a sua utilização no tratamento de águas de piscinas em função de que a sua ingestão devido a sua baixa solubilidade, a melamina se acumula nos rins e pode levar a crise renal e até a morte.



Melamina (melamine)
 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine (IUPAC)
 2,4,6-Triamino-s-triazine
 Cyanurotriamide, Cyanurotriamine, Cyanuramide

A indicação do usos dessa substância para reduzir a concentração de ACY (ácido cianúrico) e função da sua reação com o ACY formando um complexo insolúvel. Essa reação é a fundamentação de um teste para identificação da concentração de ACY, porque combina **melamina com o ácido cianúrico na água, para formar um complexo que é insolúvel**, ou seja, um precipitado, insolúvel branco que faz a água ficar turva em proporção à quantidade de ácido cianúrico na mesma.



Complexo ácido cianúrico (2) – melamina (1)

A dose tóxica é muito alta, a toxicidade oral aguda (LD50) é igual 3.161 mg/kg [em ratos] e toxicidade aguda dérmica (LD50) é >1000 mg/kg [em coelhos] (BRADLEY, 2008), mas, essa substância tem uma baixa solubilidade.

A melamina foi utilizada para fraudar o teor de proteínas de alimentos. A adição de 1 g de melamina a 1L de leite aumenta falsamente o teor em proteínas em 0,4%. É possível dissolver 3,1 g de melamina por litro de água a temperatura ambiente sem que haja formação de precipitado o que levará a um falso aumento de 1,2% no teor de proteínas. No caso dos leites em pó, a quantidade melamina a adicionar pode ser maior, tem uma maior solubilidade a temperaturas mais elevadas, nomeadamente quando é dissolvido em água quente (FONSECA, FONTES, 2010).

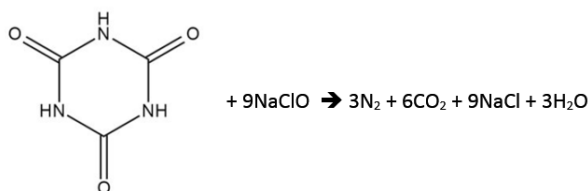
Em 2004, mais de uma dezena de crianças morreram de terem sido alimentados com uma fórmula com o conteúdo nutricional mínimo (BRADLEY, 2008). Na China mais de 51.900 bebês e crianças foram hospitalizados devido a problemas urinários, com possível bloqueio dos túbulos renais e cálculos nos rins devido ao consumo de fórmulas infantis e produtos lácteos contaminados com melamina, seis mortes foram confirmadas na China continental. Um aspecto importante de se referir, é que os cálculos nos rins em bebês são extremamente raros (FONSECA, FONTES, 2010). Como já citado milhares de bebês na China sofreram de insuficiência renal aguda, com várias mortes, todos alimentados com leite em fórmula contaminado com a melamina. O número de mortos é muito maior do que foi previamente admitida pelas autoridades chinesas. Foi encontrado este tipo de adulteração em alguns produtos chineses em 2007 (ração animal). Devido a baixa solubilidade, a melamina se acumula nos rins e pode levar a crise renal (PTWIKIPEDIA, 2010).

Em função desse problema com a ingestão da melamina, **não é indicado a sua utilização nas águas de piscinas.**

1.2.3- A reação química entre o ácido cianúrico e o íon hipoclorito

Apresenta-se, a seguir, a equação que representa o processo de oxidação do ácido cianúrico ($C_3H_3N_3O_3$) pelo íon hipoclorito (ClO^-) (WOJTOWICZ, 2001; TROUBLEFREEPOOL, 2007).

A equação apresentada por WOJTOWICZ (2001) tem origem na patente de um processo nos USA, em nome do inventor Ronald H. Carlson (CARLSON, 1978) para a Empresa FMC Corporation situada na cidade de Filadélfia /Pensilvânia.



A reação de oxidação ocorre com o íon hipoclorito (ClO^-) e não com o ácido hipocloroso. Logo, para que a taxa de reação seja alta é preciso aumentar o pH para que existam mais íons hipoclorito no meio aquoso.

Outro fator muito importante é a concentração do CRL no meio aquoso, o ideal é que seja de 30-40 ppm (Cloro dentro da água – $HClO/ClO^-$).

O momento de se fazer essa oxidação, varia em função do uso da piscina (carga de matéria orgânica) e da dosagem utilizada dos chamados “cloros estabilizados” (Dicloroisocianurato de sódio e/ou Ácido tricloroisocianúrico), em geral, de 15-20 dias.

O processo de oxidação do ácido cianúrico pelo íon hipoclorito foi descrito por WOJTOWICZ (2001) foi retirado do livro “*The Chemistry and Treatment of Swimming Pool and Spa Water*”, do capítulo 5.3 - Oxidation of Cyanuric Acid with Hypochlorite (TROUBLEFREEPOOL, 2007).



Ácido cianúrico	íon hipoclorito
2 x 129,074g	9 x 51,452g
258,148g	463,07g
2 moles	9 moles
1 mol ACY	4,5 moles ClO⁻
258,148 g/L	463,07 g/L
258.148 mg/L	463.070 mg/L
258.148 ppm	463.070 ppm
1 ppm ACY	1,79 ppm ClO⁻

Considerando esses cálculos em **água destilada**, com pH 7,54 o CRL se apresenta com 50% na forma de HClO (ácido hipocloroso) e 50% na forma de ClO⁻ (íon hipoclorito), logo, no **pH 7,54** para a oxidação de **CADA 1 ppm de ACY** precisamos no meio de **3,58 ppm de CRL (HClO/ClO⁻)**. É importante ressaltar que se o pH for para valores mais altos maior é a concentração de íon hipoclorito no meio e menor será a concentração do HClO.

Importante ressaltar que essa relação (1 ppm ACY \leftrightarrow 1,79 ppm ClO⁻) é sem descontar a redução da concentração de ACY pela renovação da água da piscina, à perda normal de parte de sua água pelo uso por banhistas (**splash-out** – respingos para fora e **carry out** – carregar para fora), transbordamentos por chuvas, a perda por aspiração dos resíduos depositados no fundo na piscina pelo processo de floculação/decantação para redução da turbidez e a retro lavagem frequente dos filtros.

Segundo TROUBLEFREEPOOL (2007) a relação molar é **4,5 moles ClO⁻ \leftrightarrow 1 mol de ACY**, a mesma relação que se encontra nos cálculos anteriores.

Na relação em função da concentração em ppm, TROUBLEFREEPOOL (2007), apresenta **2,47 ppm CRL (HClO/ClO⁻) \leftrightarrow 1 ppm CYA**, não cita em qual pH. Se considerarmos o pH de 7,54 o valor da [ClO⁻] é dia **1,24 ppm ClO⁻**. Nos cálculos apresentados encontramos a relação **1 ppm ACY \leftrightarrow 1,79 ppm ClO⁻**.

Na pesquisa de WOJTOWICZ (2001), apresentada no Quadro 1, a relação é **2,67 ppm CRL (HClO/ClO⁻) \leftrightarrow 1 ppm CYA**, em pH 7,5. O valor da [ClO⁻] é dia **1,24 ppm ClO⁻**.

QUADRO 1- Taxa de oxidação do ACY (Ácido cianúrico) por CRL na forma de ClO⁻ (íon hipoclorito)

pH	Taxa de oxidação (%/hora)
7,5	8
9,5	25

Concentração: ACY = 1714 ppm CRL = 4574 ppm t = 25°C pH = 7,5 CRL/ACY = 4574/1714 = 2,67

Fonte: WOJTOWICZ, 2001.

A água estabilizada está na forma de cloroisocianuratos, que não absorve significativamente a radiação UV da luz solar. Praticamente toda a decomposição (cerca de 14%/dia) observada numa piscina sem banhistas durante o verão na área de Phoenix, com base nos dados da Monsanto, é devida à decomposição térmica de cloroisocianuratos. isto é, oxidação de CYA por CRL na forma de ClO⁻ (íon Hipoclorito) [WOJTOWICZ (2001) apud WOJTOWICZ, 2004].

Em outro artigo “*Effect of Cyanuric Acid on Swimming Pool Maintenance*” (Efeito do ácido cianúrico na manutenção de piscinas) publicado por WOJTOWICZ (2004), descreve uma taxa de perda de cloro devido à oxidação do CYA a 12,5% por dia, a 85F [(85F– 32) × 5/9 = 29,444°C], o que é aproximadamente consistente com 30%/3,6 = Taxa de 8,3%, especialmente porque seu número de 12,5% veio de níveis Cloro Residual começando mais altos (5,4 ppm para piscinas cobertas, 7,6 a 9,2 ppm para piscinas externas) (TROUBLEFREEPOOL, 2007).

Veja o Quadro 2, adaptado do *Ben’s Best Guess Chart da Pool Solutions*, que apresenta algumas recomendações para o nível de cloro livre, em diferentes níveis de CYA.

QUADRO 2- Adaptado do *Ben’s Best Guess Chart da Pool Solutions*, que apresenta algumas recomendações para o nível de cloro livre, em diferentes níveis de concentração de CYA.

Concentração de CYA (ppm)	Nível de CRL (ppm)		
	Mínimo	Máximo	Oxidação de choque
0 - 10	1	3	10
10 - 20	2	5	12
30 - 50	3	6	15
60 -90	5	10	20
100 -200	8	15	25

CYA = Ácido Cianúrico.

Fonte: Adaptado POOLSOLUTIONS (2010) apud INTHE SWIM, 2020.

A utilização da reação entre ACY e ClO^- para redução dos níveis de ACY , para obter maior eficiência deve-se elevar o pH da água da piscina para valores acima de 8,5 e fazer oxidação de choque com valores acima 30 mg/L de CRL (Cloro dentro da água), dessa forma a concentração do íon hipoclorito (ClO^-) será alta em função do pH e o rendimento da reação será muito maior.

2- Toxicidade do ácido cianúrico

Os comprimidos de NaDCC (Dicloroisocianurato de sódio) têm sido usados para emergências tratamento de água desde a década de 1980, foram aprovados em 2004 para uso diário como desinfetante de água potável pelos Estados Unidos Agência de Proteção Ambiental dos Estados e Saúde Mundial Organização (CLASEN, EDMONDSON, 2006; WHO, 2004).

Ao longo dos anos, foram realizados vários testes de campo extensos para demonstrar a eficácia do cloro estabilizado e definir um limite apropriado para o ácido cianúrico na água da piscina. Um dos principais ensaios de campo foi conduzido pelo Departamento de Saúde Pública do Condado de Pinellas, Flórida. Eles monitoraram e coletaram dados em 1200 piscinas durante um período de oito anos (1973-1981). Um ensaio de campo ainda mais extenso também foi realizado no condado de Pinellas, em 1992. Este estudo coletou dados de 31 variáveis diferentes em 486 piscinas e realizou uma ampla análise estatística da relação entre as variáveis. Um terceiro grande teste de campo foi realizado em Albany, Nova York, em 1999 (OCCIDENTAL, 2004).

Todos os ensaios de campo demonstram claramente que (OCCIDENTAL, 2004):

- O parâmetro mais importante para controlar bactérias ou algas é o cloro livre.
- O cloro livre deve estar acima de cerca de 1 ppm para controlar as bactérias, independentemente da presença de CYA.
- O cloro livre deve estar acima de cerca de 3 ppm para controlar as algas, independentemente da presença de CYA.
- Não há evidências de que o CYA afete adversamente as contagens de bactérias. Em vez disso, a presença de CYA facilita o controle de bactérias estabilizando o cloro livre.
- Não há evidências de que a presença de CYA leve a níveis mais altos de algas.
- A presença de CYA, mesmo bem acima de 100 ppm, não afeta a capacidade de controlar bactérias ou algas.
- A presença de CYA reduz a leitura de ORP em cerca de 185 mV a 75 ppm de CYA. A mudança não é proporcional à concentração de CYA.
- CYA não prejudica a capacidade de controlar a alimentação de cloro com ORP.
- CYA não prejudica a capacidade do cloro livre de oxidar compostos orgânicos ou nitrogenados.

Apesar de toda pesquisa, no ano 2000 o Reino Unido indica que NaDCC (Dicloroisocianurato de sódio) era para ser usado apenas em situação que envolvia uma “emergência” (UNITED KINGDOM, 2000; KUZNESOF, 2004) com essa afirmação os vendedores dos clorados inorgânicos começaram a disseminar que o uso dos clorados orgânicos em função da liberação de ácido cianúrico, poderia causar problemas na saúde pública e por isso somente poderia ser utilizado em situação de emergência e por pouco tempo.

The United Kingdom (United Kingdom 2000) lists NaDCC as suitable in “emergency” situations for drinking water disinfection as do a number of other countries.

O Reino Unido (Reino Unido 2000) lista o NaDCC como adequado em situações de “emergência” para beber desinfecção da água, como fazem vários outros países.

The United Kingdom water supply regulations (United Kingdom 2000) specify that NaDCC may be used only where the water is not grossly contaminated and only for as long as it takes to restore “conventional” treatment or “for no more than 90 days in any period of a year, whichever is applicable.” It must be used in a controlled contact time of not less than 15 minutes between dosings where by not more than 10 mg/L of NaDCC should be applied and not more than 1 mg/L of free residual chlorine should be present at the end of the relevant contact time. Provision is also made for use in grossly contaminated water sources.

Os regulamentos de abastecimento de água do Reino Unido (Reino Unido 2000) especificam que o NaDCC pode ser usado apenas onde a água não está muito contaminada e apenas pelo tempo necessário para restaurar o tratamento “convencional” ou “por não mais de 90 dias em qualquer período de um ano, o que for aplicável”. Deve ser usado de forma controlada tempo de contato não inferior a 15 minutos entre as doses, em que não mais que 10 mg/L de NaDCC deve ser aplicado e não mais de 1 mg/L de cloro residual livre deve estar presente no final do tempo de contato. Também é feita provisão para uso em fontes de água altamente contaminadas.

Em função dessa indicação, do Reino Unido (UNITED KINGDOM, 2000), em 2002 a OMS (WHO) solicitou outra revisão do uso de NaDCC (Dicloroisocianurato de sódio) como desinfetante para água potável. Esta revisão foi conduzida pelo Comitê Conjunto FAO/WHO de Especialistas em Aditivos Alimentares (JECFA). O JECFA é um comitê científico internacional de especialistas, administrado conjuntamente pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e pela WHO.

O JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives / Comitê Conjunto FAO / OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares) concluiu que os estudos de toxicidade do cianurato de sódio eram apropriados para avaliar a segurança de NaDCC (Dicloroisocianurato de sódio), porque quaisquer resíduos de NaDCC intacto na água potável são rapidamente convertidos em ácido cianúrico ao entrar em contato com a saliva. O cianurato de sódio não induziu nenhum **efeito genotóxico, carcinogênico ou teratogênico** (WHO, 2004, 2008).

O NOEL (No Observed Adverse Effect Level / Nível Sem Efeito Adverso Observável) para o cianurato de sódio derivado do estudo de 2 anos em ratos foi de 154 mg / kg de peso corporal por dia, equivalente a 220 mg / kg de peso corporal por dia como NaDCC anidro. Com a aplicação de um fator de incerteza de 100, foi determinado por JECFA um TDI (Tolerable daily intake / Ingestão diária tolerável) de 0-2,0 mg / kg do peso corporal por dia para ingestão de NaDCC anidro de água potável tratada com NaDCC para fins de desinfecção (WHO, 2004, 2008).

As taxas de ingestão de água potável atualmente usadas pela OMS são de 2 litros por dia para adultos, 1 litro por dia para uma criança de 10 kg e 0,75 litros por dia para um bebê de 5 kg alimentado com mamadeira. A OMS também reconhece que taxas maiores de ingestão podem ocorrer em alguns países tropicais (WHO, 2004).

Assim, a ingestão diária da dissociação produtos de NaDCC do consumo de água por adultos, crianças e bebês, assumindo uma aplicação máxima de 3,2 mg NaDCC por litro, seria equivalente a 6,4, 3,2 e 2,4 mg/pessoa por dia, expresso como NaDCC, respectivamente.

Ressalta-se que, 1 mole de NaDCC corresponde a 1 mol de ácido cianúrico (o produto final da aplicação de NaDCC), a ingestão de ácido cianúrico é estimado em 0,06

mg/kg de peso corporal para adultos, 0,19 mg/kg de peso corporal para crianças e 0,28 mg/kg de peso corporal para uma mamadeira infantil (WHO, 2004, 2008).

Em estudos nos quais cianurato de sódio marcado com C¹⁴ foi administrado a ratos em múltiplas doses de 5 mg/kg de peso corporal, o cianurato de sódio foi amplamente absorvido e excretado inalterado na urina, principalmente em cerca de 6 horas. Apenas 5% da dose administrada foi detectada nas fezes, e o rádio marcador não foi exalado como CO₂¹⁴. Em um estudo semelhante em cães, entre 2% e 13% do sódio marcado com C¹⁴ o cianurato foi excretado inalterado nas fezes e o restante na urina, principalmente dentro de 12 h. Em dois voluntários humanos que receberam uma solução de ácido cianúrico de concentração não especificada, >98% do cianurato foi recuperado inalterado na urina após 24 h. A meia-vida de eliminação foi de 40-60 min no rato, 1,5-2,0 h no cão e cerca de 3 h em humanos. Tanto o **NaDCC quanto o cianurato de sódio apresentam baixa toxicidade oral aguda** (WHO, 2004, 2008).

Com base na Resolução-RDC nº 59, de 17 de dezembro de 2010 (BRASIL, 2010) e **Resolução RDC da ANVISA 693/2022 (BRASIL, 2022)**, revogada pela **Resolução RDC 774/2023 (BRASIL, 2023)** que mantêm a indicação para o critério que envolve a DL50 dos saneantes, com os mesmos valores da **RDC 59/2010 (BRASIL, 2010)**.

Art. 15. Os produtos com ação antimicrobiana devem apresentar Dose Letal 50, por via oral, para ratos brancos machos, superior a 2000 mg/Kg de peso corpóreo para produtos sob a forma líquida ou superior a 500 mg/Kg de peso corpóreo para produtos sob a forma sólida.

Fonte:BRASIL, 2023.

Os resultados apresentados nos Quadros 6 e 7 mostram que os produtos da decomposição (hidrólise) do ácido tricloroisocianúrico e do dicloroisocianurato de sódio na água, com base da LD50, apresentam uma **toxicidade menor** que o próprio princípio ativo.

Estudo realizado por HAMMOND, BARBEE, INOUE, et al (1986) relata a baixa toxicidade do cianurato e dos seus derivados clorados e indicam o seu uso no processo de desinfecção de piscinas. Esses estudos tiveram participação efetiva da Monsanto Company, Olin Corporation, Nissan Chemical Ind. Ltd., Shikoku Chemicals Corp., ICI Américas Inc. e FMC Corporation (MACÊDO, 2004).

QUADRO 6- Toxicidade oral e dérmica, LD em ratos e coelhos, para AC90-Plus, ACL56, ACL60 e Ácido cianúrico.

Substância	Toxicidade oral –DL em ratos, mg/Kg	Toxicidade Dérmica –DL em coelhos, mg/Kg
ACL 90 – PLUS	600	7.600
ACL 56	700	6.000
ACL 60	600	7.600
Ácido Cianúrico	>10.000	>7.940

ACL 90 - PLUS – Trichloro(iso) cyanuricacid

ACL 56 - Sodium dichloro- (iso)cyanuratedihydrate

ACL 60 - Sodium dichloro-(iso)cyanurate

Fonte: Adaptado OCCIDENTAL, 1998; OCCIDENTAL, 2018.

QUADRO 7- 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
Dicloroisocianu-rato de sódio	1.670	2.000	-	5.000
Cianurato de sódio	>7.500	>20.000	21.440	>7.940

Fonte: BAYER, sd.

Outra comprovação incontestável de que os clorados orgânicos não são tóxicos, se prende ao fato de que o monitoramento da ingestão de água por usuários de uma piscina é realizado pelo teor de ácido cianúrico na urina.

As pesquisas para avaliação da água ingerida nas atividades de natação utilizaram como referência o ácido cianúrico, que tem a função de estabilizar o cloro residual livre (CRL). Também se comprovou que o ácido cianúrico **não é absorvido pela pele** e, se engolido, **passa pelo corpo sem metabolizar** (EVANS, WYMER, BEHYMER, DUFOUR, 2006).

As referências de BRIGGLE, ALLEN, DUNCAN, PFAFFENBERGER (1981) e ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER (1982) deram início as pesquisas para avaliar absorção e excreção de ácido cianúrico através da urina após atividades de natação em piscinas cuja água é tratada por dicloroisocianurato de sódio.

Nesse estudo de ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER (1982) foram realizados uma série de experimentos para mostrar que o ácido cianúrico poderia ser usado para medir a ingestão de água pelos nadadores. 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. Além disso, em 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. 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).

Os estudos realizados para determinar se os clorisocianuratos poderiam ser tóxicos para os nadadores demonstraram, de forma inequívoca que **não existia nenhum risco de toxicidade** e que o **ácido cianúrico ingerido passou pelo organismo sem metabolização**. Com base nesse fato determinou-se a quantidade de água ingerida durante a atividade de natação.

Segundo a referência bibliográfica WHO (2006) a pesquisa com maior coerência foi o estudo piloto de DUFOUR, EVANS, BEHYMER, CANTÚ (2006). Como já citado, a pesquisa usou análise de amostras de urina, coletadas após 24 horas, fornecida por nadadores. Também coletou amostras da água da piscina com processo de desinfecção que utiliza dicloroisocianurato de sódio e analisou concentrações de ácido cianúrico.

A pesquisa de DUFOUR, BEHYMER, CANTÚ, MAGNUSON, WYMER (2017) confirma que o volume de água ingerida pelos nadadores durante a natação é de grande interesse

para os indivíduos que desenvolvem avaliações de risco usando avaliação quantitativa do risco microbiano ou abordagens epidemiológicas. Ressalta ainda, que a utilização de água de piscina desinfetada com dicloroisocianurato de sódio para determinar a quantidade de água ingerida pelos nadadores durante a atividade de natação implicou em resultados significativos para a pesquisa.

O estudo confirma ainda que o dicloroisocianurato de sódio, está em equilíbrio com o CRL (Cloro Residual Livre) e o ácido cianúrico na água da piscina. Outro aspecto inovador da pesquisa é que em função do tratamento, **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. A concentração de ácido cianúrico numa amostra de urina de 24 horas tem correlação com a concentração desse biomarcador na água da piscina e pode ser utilizado para calcular, de forma segura, a quantidade de água ingerida durante a atividades de natação.

Finalmente cabe ressaltar que a **USEPA** (U.S. Environmental Protection Agency) através do chamado Office of Research and Development Publications (Escritório de Publicações de Pesquisa e Desenvolvimento) e **WHO** (World Health Organization) reconhecem os resultados e validam as pesquisas apresentadas anteriormente.

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:

1. É uma molécula muito estável e não parece ser alterada no corpo humano;
2. Não se acumula no corpo humano. Em vez disso, todo o ácido cianúrico ingerido por nadadores da água da piscina é eliminado do corpo dentro de 24 horas após a ingestão;
3. Não exibiu nenhum efeito tóxico em um estudo humano com nadadores;
4. Não é cancerígeno em estudos com ratos e coelhos;
5. Não apresentaram mutagenicidade aumentada em testes de curto prazo;
6. Não demonstrou efeitos teratogênicos ou fetotóxicos em estudos com coelhos e ratos;
7. Não interferiu com a reprodução do rato através de três gerações;
8. Não apresentou efeitos tóxicos significativos em estudos subcrônicos e crônicos em ratos e camundongos;
9. Formaram depósitos insolúveis (cálculos) nos caminhos urinários de ratos machos apenas quando os ratos bebiam água contendo 5.375 ppm de ácido cianúrico. Esse resultado foi atribuído às características anatômicas particulares do trato urinário do rato masculino. A formação de cálculos do trato urinário não foi observada em ratos fêmeas ou em camundongos machos ou fêmeas expostas cronicamente a 5.375 ppm de ácido cianúrico na sua água potável. Os depósitos do trato urinário não foram observados quando os ratos machos bebiam água contendo 2.400 ppm ou menos de ácido cianúrico.

Para complemento das informações a seguir apresentam-se alguns cálculos envolvendo a hidrólise dos clorados orgânicos e a formação de ácido cianúrico

O CRL ou FAC (cloro disponível livre) para NaDCC anidro (produto comercial) é de 62-65%, e o diidrato tem 55–56% FAC; o FAC para cloro elementar é de 100% (PINTO, ROHRIG, 2003). O teor de FAC do NaDCC puro é de 64,5% e do di-hidratado de 55,5% (PINTO, ROHRIG, 2003), o FAC do cloro elementar é 100% por definição.

Assim, para produzir 1 mg de cloro residual livre(CRL ou FAC) por litro requer 100 / 64,5 = 1,55 = 1,6 mg de NaDCCa por litro de NaDCC anidro (63%) e 100/55 = 1,81 = 1,8 mg NaDCCh / L de NaDCC hidratado (55%) (WHO, 2004, 2008).

Um valor típico da CRL ou FAC (Cloro Residual Livre / Free Available Chlorine) para eficácia da desinfecção na água é de cerca de 1 mg CRL / L. Essa quantidade de CRL corresponde a aproximadamente 1,587 \cong 1,6 mg de DCIS (anidro), apresentando o DCIS 63% de matéria ativa (KUZNESOF, 2004).

$$\begin{array}{l} 100\% \text{ ----- } 1,6 \text{ mg CRL/L} \\ 63\% \text{ ----- } X \qquad X = (63 \times 1,6) / 100 = 1 \text{ mg CRL/L} \end{array}$$

Assumindo que, 1 mol de DCISa (219,95 g/mol) corresponderia no processo final a 1 mol de ácido cianúrico (129,074 g/mol). Supondo uma ingestão diária de água de 2 L/pessoa/dia, a ingestão diária de DCIS é de 3,2 mg. Considerando que, o ácido cianúrico é o produto final da aplicação de DCIS, a ingestão de 3,2 mg por dia indica **uma estimativa de exposição ao ácido cianúrico (CYA) de aproximadamente 1,88 \cong 1,9 mg/pessoa/dia** (KUZNESOF, 2004; Adaptado CROSSLEY, PETERSEN, BAINES, 2009).

$$\begin{array}{l} 219,950 \quad 3,2 \text{ g DCIS} \\ \text{-----} = \text{-----} \rightarrow X \text{ g CYA} = (129,074 \times 3,2) / 219,950 \cong 1,88 \\ 129,074 \quad X \text{ g CYA} \end{array}$$

Em função da toxicidade do ácido cianúrico indica-se que não é observado nenhum efeito adverso quando ocorre a ingestão de 150 mg/Kg/dia [OECD (1999) apud WHO, 2008].

Ressalta-se novamente, 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 (DUFOR, BEHYMER, CANTÚ, MAGNUSON, WYMER, 2017).

Uma comissão conjunta de peritos da WHO e FAO (Organização de Alimentos e Agricultura da Nações Unidas) para os aditivos alimentares e contaminantes definiu para a ingestão diária tolerável para o DCIS o valor de **2 mg/Kg de massa corporal, equivalente a 1,17 mg/Kg de ácido cianúrico**. O que significa, para uma criança de 10 Kg de peso, se ingerir 100 mL de água de uma piscina que tenha uma concentração de 150 mg CYA/L. A concentração de ácido cianúrico ingerido é 15 mg, muito inferior aos 117 mg CYA, valor também distante do nível que não possui efeito em ratos, que está entre 154 e 371 mg/Kg (Adaptado BELEZA, 2014).

Outro derivado clorado orgânico é o ácido tricloroisocianúrico (ATIC), além do tratamento de piscinas é usado no processo de desinfecção de água para aves, indica-se a manutenção de residual de 1 a 2 mg de CRL / L nos bebedouros (MACEDO, 2006), também é indicado no processo de desinfecção de água potável (MATTOS, 2004, 2004a; JUSTEN, BERGAMASCO, MÓDENES; QUIÑONES, 2011; ARNESEN, SILVA, SILVA,2017). No processo de desinfecção de água potável existem várias cidades no interior de São Paulo, que desde 1996 já utilizavam o ácido tricloroisocianúrico (Quadro 8).

A pesquisa realizada no sistema de abastecimento de água de Guararema que é operado pela SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

(MATTOS, 2004, 2004a), indica que o uso de ácido tricloroisocianúrico (ATICI) (derivado clorado orgânico) na planta de tratamento de água de Guararema/SP apresenta muitas vantagens significativas quando comparado com o gás cloro.

A comprovação da não toxicidade dos derivados clorados orgânicos se confirma também, pela pesquisa, que indica o uso do ácido tricloroisocianúrico (JUSTEN, BERGAMASCO, MÓDENES; QUIÑONES, 2011), no processo de desinfecção de água de poços. Essa pesquisa apresenta o desenvolvimento de tecnologia simplificada para desinfecção de poços tubulares para o abastecimento da população, foi apresentada no XIV World Water Congress, de 25-29 setembro de 2011.

Outro trabalho científico é a “Avaliação de dosador hidráulico de ácido tricloroisocianúrico em águas de poços profundos” publicada por ARNESEN, SILVA, SILVA (2017), cuja conclusão indica uma série de vantagens para a substituição de um sistema de cloração, que dosa hipoclorito de sódio através de bombas dosadoras, pela dosagem de ácido tricloroisocianúrico com equipamentos de funcionamento hidráulico, dentre elas: **i)** logística de reposição de produto químico mais simples; **ii)** não requer a preparação de soluções de cloro (ou seja, sem soluções, eliminam-se variações de dosagem por erros de diluição e mistura); **iii)** maior segurança ocupacional aos operadores devido à simplicidade de manipulação dos tabletes; **iv)** menor espaço requerido para o armazenamento do desinfetante; e **v)** não necessita de instalações elétricas.

QUADRO 8- Relação das cidades que utilizam o ácido tricloroisocianúrico no processo desinfecção, população total, população abastecida e data do início da sua utilização.

Cidades	População	População abastecida	Início da utilização	Cidades	População	População abastecida	Início da utilização
Dumont	8.000	8.000	10/2002	Trabiju	4.000	4.000	1997
Martinópolis	25.000	25.000	06/2002	Itirapina	15.000	15.000	09/2001
Pitangueiras	55.000	40.000	01/2002	Igarapu do Tietê	25.000	15.000	10/2002
Serrana	26.000	26.000	07/2001	Itapuí	12.000	6.000	10/2002
Brodowski	20.000	20.000	05/2002	Moji Mirim	80.000	5.000	10/2002
São Simão	14.000	10.000	07/2001	Rincão	10.000	10.000	12/2001
Luiz Antonio	8.000	8.000	1996	Jaú	115.000	28.000	1997
Barrinha	15.000	15.000	09/2001	Taiúva	3.000	3.000	07/2002
Motuca	3.500	3.500	1997	Jardinópolis	25.000	3.000	01/2003
Guatapar	4.000	4.000	1997	Nova Europa	12.000	6.000	08/2002
Santa Adlia	13.000	13.000	08/2001	Gavião Peixoto	5.000	5.000	1996
Potirendaba	18.000	13.000	03/2003	Ariranha	7.500	4.000	02/2003
Boa Esperança do Sul	12.000	12.000	1997	Marapoama	3.500	3.500	10/2002
				Total	538.500	305.000	

Fonte: ACQUA BOOM, 2003.

Segundo SOARES (2020) são 1.234 cidades do Norte e Nordeste atendidas com a utilizao de derivados clorados orgânicos, mais de 47 milhões de pessoas utilizam a gua tratada, são consumidas mais de 3 milhões de Kg/ano do DCIS e 177 mil Kg/ano de ATIC.

3- A correlação do ácido cianúrico (ACY) com a baixa formação de DPB's (Disinfection By Products) dos derivados clorados orgânicos em água potável e piscinas

3.1- Informações gerais sobre DBP's em águas de recreação (*Swimming Pool, Spa, Whirlpool Spa, Herbal Spa Pools, Aquatic Venues, water playgrounds, etc...*)

Quando utilizado na água de recreação qualquer processo físico e/ou químico para a sua desinfecção com a função de manter em níveis considerados aceitáveis para a contaminação de organismos serão formados subprodutos da desinfecção (DPB's).

Muitos estudos investigaram a ocorrência de DBP's e outros contaminantes químicos em água potável e águas residuais, com menos estudos disponíveis sobre as águas das piscinas (CARTER, JOLL, 2017).

Até a radiação UV se envolve na formação de DBP's. Dentre os DBP's os trihalometanos incluem apenas os trihalometanos clorados e bromados: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Nossa hipótese é que eles são formados a partir do mesmo precursor e a variação entre as diferentes espécies deve-se à proporção de bromo e cloro (SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015).

Inicialmente foi indicado que os raios UV apenas aceleram a formação do clorofórmio e que, com o tempo, a quantidade de clorofórmio que se forma em uma piscina é a mesma com e sem UV (KAAS, ANDERSEN, 2007), uma vez que a quantidade de precursor é limitada e o principal processo de remoção para formação é oxidação e mineralização pelo cloro (JUDD, BULLOCK, 2003). Isto foi examinado adicionando uma dose mais alta de cloro em amostras não irradiadas (no escuro, alta concentração Cl₂) para simular a longo prazo tempo de residência da água na bacia. Na maioria dos casos, uma diferença significativa não foi encontrada em níveis de clorofórmio para amostras cloradas **pós-UV** e para as amostras com tempo de residência mais longo simulado (Escuro, Alta concentração Cl₂), assim, os dados obtidos suportam a hipótese.

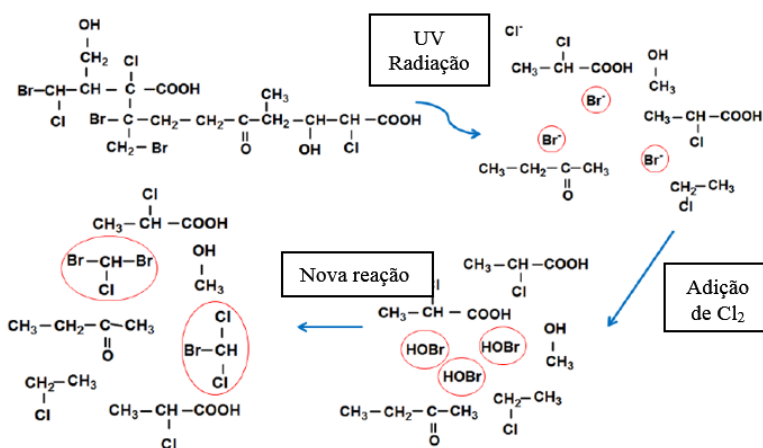
As piscinas investigadas foram cloradas e o bromo provém principalmente de uma baixa concentração na água da fonte, portanto, o clorofórmio foi o mais pronunciado dos THMs. Suspeita-se que o tratamento UV de piscinas cria THMs diretamente na câmara UV. No entanto, comparando as concentrações iniciais com as amostras exclusivamente tratadas com UV, foi visto que o nível dos quatro THMs diferentes não aumentou. Assim, os THMs não foram formados diretamente durante a irradiação UV. Na verdade, para os THMs bromados, foi observada uma redução para os tratamentos experimentais baseados exclusivamente em irradiação UV (UV1d), em comparação com o valor inicial (SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015). A pesquisa de HANSEN, ZORTEA, PIKETTY, VEGA, ANDERSEN (2013) descobriu que a fotólise direta de THMs aumentou com quantidade crescente de bromo incorporado. Portanto, o bromofórmio foi o mais fácil de fotolisar, enquanto o clorofórmio foi o mais difícil (HANSEN, ZORTEA, PIKETTY, VEGA, ANDERSEN, 2013). O nível dos THMs bromados na piscina a água estava próximo ou abaixo do limite de quantificação. No entanto, a mesma tendência foi encontrada nos resultados de SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN (2015).

A denominada cloração pós-UV da água de uma piscina, que usa continuamente tratamento UV para o controle **cloro combinado** não pode induzir a formação da maioria dos DBPs. Ambos, a indução correspondente de trihalometanos da cloração pós-UV e tempo de cloração estendido simulado, e a ausência de trihalometanos indutíveis na água

de uma piscina tratada continuamente com UV, indica que relatórios da literatura de formação de trihalometanos induzida experimentalmente por UV podem resultar de cinético na formação. No entanto, isso não significa que níveis superiores de trihalometanos as concentrações ocorreriam em piscinas que aplicam tratamento UV contínuo (SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015).

A fração de bromo dos halogênios nos trihalometanos formados aumentou com a dose de UV, que indica que o UV quebra os átomos de bromo de moléculas maiores que participam na produção dos trihalometanos durante a cloração pós-UV (SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015).

A incorporação de bromo aumenta com o aumento da exposição aos raios UV, conforme estudo na piscina do Lyngby, clube de futebol da Dinamarca, da cidade de Copenhague. Uma explicação provável é que o UV quebrou as ligações entre o carbono orgânico composto e bromo (Figura 4), de modo que o brometo foi liberado na água. O tratamento com UV também contribuiu para a ativação do carbono, tornando-o mais reativo. Quando o cloro foi adicionado após a exposição aos raios ultravioleta, o brometo foi oxidado a ácido hipobromoso (WHITE, 1992), que reagiu como os precursores de THM recém-formados em competição com o cloro, para formar Br-Cl-DBPs. Portanto, o bromo foi transferido das moléculas bromadas maiores para compostos voláteis menores, como bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio (SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015).



Fonte: SPILIOTOPOULOU, HANSEN, ANDERSEN, 2015.

FIGURA 4- Representação esquemática da formação de espécies brominadas.

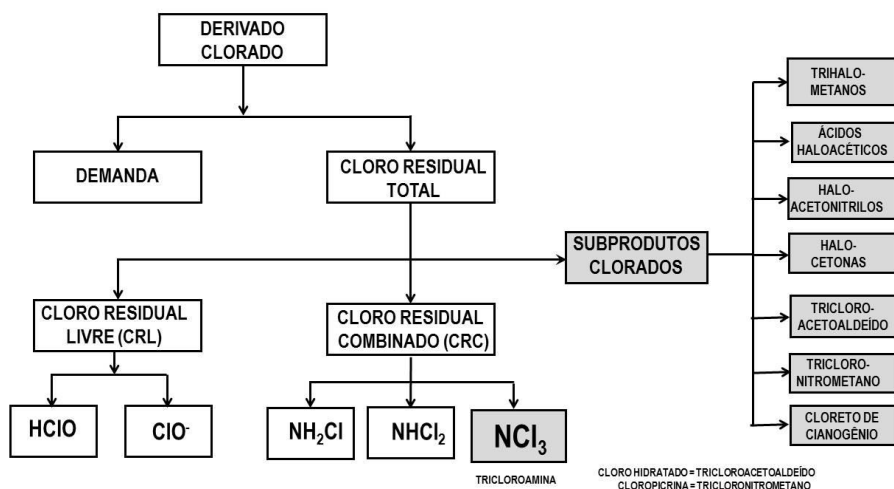
O tratamento com UV e cloração de três aminoácidos, L-arginina, L-histidina e L-glicina, levou a formação de cloraminas e cloreto de cianogênio (CNCl) (WENG, BLATCHLEY, 2011). A formação de cloraminas foi sugerido como sendo devido a N-cloração rápida, com irradiação UV e hidrólise, em seguida promovendo a clivagem e subsequente formação de amônia, que formou cloraminas após cloração. A formação de CNCl foi proposta para ocorrer por meio de uma via semelhante de N-cloração seguido por hidrólise promovida por UV, onde reações e subprodutos foram considerados

dependentes de tanto a proporção de cloro para precursor (Cl/P) e dose de UV (WENG, BLATCHLEY, 2011, CARTER, JOLL, 2017).

O impacto do UV no tratamento teve um efeito significativo no potencial de formação de DBP dos diferentes precursores. Para todos os precursores, concentrações de HAAs (haloaceticácidos) e TCNM (Trichloronitromethane) aumentaram quando o tratamento com UV foi aplicado. Excluindo glicina, a formação de CH (Chloralhydrate) aumentou para todos os precursores, enquanto apenas a creatinina mostrou uma formação diminuída potencial para HANs (Haloacetonitriles), quando UV foi aplicado. Para HKs (haloketones), uma formação aumentada foi observada para uréia e arginina, com os outros precursores demonstrando um potencial de formação diminuído quando UV foi aplicado. Embora um grande aumento na formação de clorofórmio tenha sido observado a partir de uréia e histidina, o efeito do UV o tratamento foi um tanto ambíguo para outros precursores investigados (WLODYKA-BERGIER, BERGIER, 2016; WENG, BLATCHLEY, 2011, CARTER, JOLL, 2017).

Por exemplo, o derivado clorado quando adicionado em uma água de piscina, é capaz de liberar no processo de hidrólise o ácido hipocloroso (HClO), existe a possibilidade, de acordo com as características físico-químicas da água e do tipo de derivado clorado utilizado, de se formar dois tipos de subprodutos:

- i) os nitrogenados, como exemplo, representado pelo CRC (cloro residual combinado) na forma de tricloramina, denominado de DBP inorgânico (HANSEN, 2013);
- ii) os clorados, representados principalmente pelos THM's (trihalometanos) e pelos ácidos haloacéticos, denominados DBP's Orgânicos (HANSEN, 2013) (Figura 5).



Fonte: MACEDO, 2019.

FIGURA 5- Subprodutos possíveis no processo de desinfecção com uso de derivados clorados.

A USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) regula nos USA 11 DBP's (Subprodutos do processo de desinfecção), 9 são produtos químicos orgânicos: 4 THM's (trihalometanos) (coletivamente chamados THM4) e 5 HAAs (ácidos haloacéticos) (coletivamente chamado HAA5). O THM4 é um grupo de quatro THMs regulados: bromofórmio, bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e clorofórmio. O HAA5 é um grupo de cinco HAA's regulamentados: ácido monocloraacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MBAA) e ácido dibromoacético (DBAA) (USEPA, 2009).

Os Trihalometanos (THMs) e ácidos acéticos halogenados (HAAs) são os mais comumente encontrados DBPs na água potável (JIANG, LI, ZHANG, LIU, ZHU, 2018) e nas águas das piscinas (CARTER, JOLL, 2017)(LARA, CASTRILLÓN, PEÑUELA, 2020). Os HAAs são formados durante a desinfecção da água com derivados clorados e geralmente são o segundo maior grupo de subprodutos de desinfecção em água potável após THMs, mas HAAs excedem a formação de THMs em muitas águas, dependendo da característica química (ZHANG, MINEAR, 2002).

Mas, existem outros compostos em menores concentrações, como cloraminas ou halofenóis. Pelo menos 600 DBPs foram identificados, incluindo acetonitrilas halogenadas (HANs), hidrato de cloral, halofenóis, halocetonas, cloropicrina, cloreto e brometo de cianogênio (NIEUWENHUIJSEN, MARTINEZ, GRELLIER, et al., 2009; RICHARDSON, 2011).

Em águas de piscinas, maiores efeitos toxicológicos foram encontrados associados ao halo-acetonitrilas (HANs) do que com THMs e HAAs (TEO, COLEMAN, KHAN, 2015; LARA, CASTRILLÓN, PEÑUELA, 2020).

O padrão alemão DIN 19643-1 para piscinas define um valor máximo de THMs em 20 µg/L de THMs (DIN, 2012), enquanto a França estabelece um máximo de 100 µg/L para THMs (ANSES, 2012) (Quadro 9). Na América Latina, NÃO EXISTE nenhum valor máximo estabelecido de DBPs para piscinas públicas, estudos não foram realizados na variação da concentração de DBPs devido à presença de banhistas, temperatura da água, e concentração de cloro residual livre (LARA, CASTRILLÓN, PEÑUELA, 2020).

QUADRO 9- Concentrações Máximas Permitidas (MAC - Maximum Allowed Concentrations) de THMs na água da piscina em vários países europeus.

País	MAC (µg/L)	Comentários	Referências
Alemanha	20	THM's expresso em clorofórmio (CHCl ₃)	DIN, 2012
Suíça	30	THM's – piscinas fechadas	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
Dinamarca	25 ou 50	THM's – depende do tipo de piscina	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
Bélgica	100	Clorofórmio	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
França	100 ou 20	THM's	ANSES, 2012
Reino Unido	100	THM's	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
Filândia	100	THM's	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013

Fonte: YANG, CHEN, SHE, et al., 2018; LINYAN, CHENE, SHEF, et al., 2018; DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al., 2016; LARA, RAMÍREZ, CASTRILLÓN, 2020.

Outros países desenvolvidos, por exemplo, Cingapura, Canadá e Estados Unidos, ainda não possuem regulamentação para DBP's em SPW's (swimming pool waters) apesar da alta popularidade da atividade de natação nessas regiões. Com base no regulamento existente e diretrizes disponíveis, os MCL's (maximum contaminant level) de DBP's em SPW's são frequentemente comparáveis ou mesmo menores do que estes em DW's (drinking Waters). No entanto, o DBP as concentrações são geralmente muito mais altas em SPWs do que em DWs, levando a preocupações sobre seu efeito potencial na saúde (LINYAN, CHENE, SHEF, et al., 2018).

Indica-se que o estudo mais abrangente de DBPs em piscinas foi o de RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, FERNANDEZ, MARCO, et al. (2010), que identificou mais de 100 DBP's (incluindo 8 haloalcanos, 9 ácidos haloacéticos, 22 outros haloácidos, 9 halodiácidos, 8 haloaldeídos, 24 halonitrilas, 6 haloamidas, 18 haloálcoois e 7 DBP's não halogenados) em sua investigação de cinco piscinas públicas cloradas e duas bromadas na Espanha.

Outra pesquisa, da mesma forma, de DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, et al. (2016) identificou mais de 100 DBPs (iodo-THMs, bromoimidazoles, bromoanilinas, haloácidos, halonitrilos, haloamidas, halonitrometanos, halocetonas, haloaldeídos, halofenóis, halobenzenos, halobenzenodióis, ésteres de ácido bromometanossulfênico, aldeídos, cetonas e uma cloramina orgânica), incluindo uma gama de DBP's recentemente relatados (bromoimidazoles, bromoanilinas, ácido bromometanossulfênico ésteres), em uma variedade de piscinas e spas tratados com desinfetantes à base de cloro ou bromo (CARTER, JOLL, 2017).

Embora existam muitos tipos diferentes de piscinas, a maioria dos estudos tem como foco principal em piscinas cloradas, especialmente aquelas localizadas em ambientes fechados.

Os ácidos haloacéticos (HAAs) e trihalometanos (THMs) são os principais subprodutos químicos da cloração de água potável (STEVENS, MOORE, SLOCUM, et al., 1989; ZHANG, ECHIGO, MINEAR, PLEWA, 2000). Há um total de nove HAA espécies contendo cloro ou bromo, dos quais ácidos trihaloacéticos (THAAs) incluindo tricloro, bromodicloro, ácido dibromocloro e tribromoacético (TCAA, BDCAA, DBCAA e TBAA) foram encontrados e constituem uma fração molar significativa do HAA na concentração total formada a partir da cloração de substâncias húmicas ou águas brutas na presença de íon brometo (COWMAN, SINGER, 1996).

Para DBPs quantificados em piscinas, as concentrações de HAA são entre os mais altos, até 6.800 µg/L para ácido dicloroacético (KANAN, KARANFIL, 2011). Os HAAs não são voláteis e se acumulam nas águas da piscina (DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al, 2016).

A pesquisa de RICHARDSON, PLEWA, WAGNER, SCHOENY, DEMARIN (2007), mostra a falta de informação sobre DBP's e suas consequências para a saúde pública e para os frequentadores de águas de piscinas. Na pesquisa foi revisado 30 anos de pesquisas sobre a ocorrência, genotoxicidade e carcinogenicidade de 85 DBPs, 11 dos quais são atualmente regulamentados pelos EUA e 74 dos quais são considerados DBPs emergentes devido aos seus níveis de ocorrência moderados e / ou propriedades toxicológicas.

Estes 74 incluem halonitrometanos, iodo-ácidos e outros halo-ácidos não regulados, iodo-trihalometanos (THM's) e outros halometanos não regulados,

halofuranonas (MX [3-cloro-4- (diclorometil) -5-hidroxi-2 (5H) -furanona] e MX bromado DBPs), haloamidas, haloacetoneitrilos, tribromopirrol, aldeídos e N-nitrosodimetilamina (NDMA) e outras nitrosaminas.

Considera RICHARDSON, PLEWA, WAGNER, SCHOENY, DEMARIN (2007) que práticas alternativas de desinfecção resultam em água potável da qual o material orgânico extraído é menos mutagênico do que os extratos de água clorada. No entanto, os níveis de muitos DBP's emergentes são aumentados por desinfetantes alternativos (principalmente ozônio ou cloraminas) em comparação com a cloração e muitos DBP's emergentes são mais genotóxicos do que alguns dos DBP's regulamentados.

A pesquisa RICHARDSON, PLEWA, WAGNER, SCHOENY, DEMARIN (2007a) identificou **três categorias de DBP's** de particular interesse. A **Categoria 1** contém oito DBP's com algumas ou todas as substâncias toxicológicas características dos carcinógenos humanos: quatro regulados (bromodiclorometano, ácido dicloroacético, ácido dibromoacético e bromato) e quatro DBP's não regulados (formaldeído, acetaldeído, MX e NDMA).

As **categorias 2 e 3** contêm 43 emergentes DBP's que estão presentes em níveis moderados (sub- parabaixo-mg/L): a **categoria 2** contém 29 destes que são genotóxicos (incluindo cloralhidrato e cloroacetaldeído, que também são cancerígenos para roedores); a **categoria 3** contém os 14 restantes, para os quais pouco ou nenhum dados toxicológicos estão disponíveis.

Em geral, os DBP's bromados são mais genotóxicos e carcinogênicos do que os compostos clorados e DBP's iodados foram os mais genotóxicos de todos, mas não foram testados para carcinogenicidade. Havia lacunas de dados toxicológicos até mesmo para alguns dos 11 DBP's regulamentados, bem como para a maioria dos 74 DBP's emergentes. Uma sistemática avaliação de DBP's para genotoxicidade foi realizada para 60 DBP's para danos ao DNA em células de mamíferos e 16 para mutagenicidade em *Salmonella*. Um estudo epidemiológico recente descobriu que grande parte do risco de câncer de bexiga associado ao consumo de álcool a água foi associada a três fatores: níveis de THM, banho / natação (ou seja, exposição cutânea / inalatória) e genótipo (tendo o gene GSTT1-1). Esta descoberta, juntamente com estudos mecanísticos, destaca a importância emergente da derme e a exposição por inalação aos THM's, ou possivelmente a outros DBP's, ao papel do genótipo para o risco de câncer de bexiga associada à água potável. Mais de 50% do halogênio orgânico total (TOX) formado por cloração e mais de 50% do orgânico assimilável o carbono (AOC) formado por ozonização não foi identificado quimicamente. As potenciais interações entre os 600 DBP's identificados em uma complexa mistura de água potável à qual somos expostos por várias vias não se reflete em nenhum dos estudos de toxicologia de DBP's individuais. As categorias de DBP's descritas as lacunas de dados identificadas e o papel emergente da derme / inalação exposição fornece orientação para pesquisa de água potável e saúde pública (RICHARDSON, PLEWA, WAGNER, SCHOENY, DEMARIN, 2007a).

Ressalta DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al. (2016) que piscinas e spas são apreciados em todo o mundo para exercícios e relaxamento. No entanto, não há estudos anteriores sobre mutagenicidade de águas de spa (banheira de hidromassagem) ou identificação abrangente de subprodutos de desinfecção (DBP's) formados em spas. Usando 28 amostras de água de sete locais, relatou-se a primeira

mutagenicidade integrada com a análise de química analítica de spas tratados com cloro, bromo ou ozônio, junto com piscinas tratadas com esses mesmos desinfetantes.

A mutagenicidade foi avaliada pelo ensaio de mutagenicidade com a *Salmonella*.

Na pesquisa de DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al. (2016) mais de 100 DBP's foram identificados, incluindo uma nova classe de DBP's, bromoimidazoles.

Os extratos orgânicos de piscinas/águas termais bromadas foram 1,8 vezes mais mutagênicos do que os clorados; as águas dos spas foram 1,7 vezes mais mutagênicas do que as piscinas. As amostras de piscina e spa foram 2,4 e 4,1 vezes mais mutagênicas, respectivamente, do que as águas de torneira correspondentes (DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al., 2016).

O uso humano aumenta significativamente as concentrações de DBP e potências mutagênicas para a maioria piscinas e spas. Esses dados fornecem evidências de que os precursores humanos podem aumentar as potências mutagênicas de piscinas e spas e que este aumento está associado ao aumento das concentrações de DBP. Os DBP's são formados pela reação de desinfetantes com matéria orgânica, (ZWIENER, RICHARDSON, DEMARINI, GRUMMT, et al., 2007; WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014) incluindo matéria orgânica natural da fonte de água e insumos humanos, como suor, urina, produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal. Embora a desinfecção seja importante para inativar patógenos prejudiciais, efeitos adversos à saúde associados com exposição a DBP's, como asma e câncer de bexiga, foram observados em estudos epidemiológicos em humanos.

O aumento da incidência de asma e outros efeitos respiratórios foram encontrados em vários estudos epidemiológicos nas Olimpíadas para nadadores e trabalhadores das áreas das piscinas. Também há relatos recentes de sintomas de aumento ocular, respiratório e cutâneo para nadadores e trabalhadores da piscina (PARRAT, DONZE, ISELI, PERRET, et al., 2012; FORNANDER, GHAFOURI, LINDAHL, GRAFF, 2013) bem como feridas na garganta e catarro relatados com mais frequência para salva-vidas e instrutores de natação (CHU, CHENG, WANG, TSAI, 2013). O aumento do câncer de bexiga (IARC, 2004; VILLANUEVA, CANTOR, CORDIER, JAAKOLA, et al., 2004; VILLANUEVA, CANTOR, GRIMALT, MALATS, et al., 2007) e efeitos genotóxicos KOGEVINAS, VILLANUEVA, FONT-RIBERA, LIVIAC, et al., 2010) também foram relatados em nadadores. Embora os estudos sobre DBPs em águas de piscinas tenham aumentado nos últimos anos, existem apenas alguns estudos de spas, incluindo medições de THMs e nitrosaminas (DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al., 2016).

Em geral, a concentração de HAA's é muito maior do que os THMs, por causa das cargas orgânicas dos banhistas na natação água da piscina, que tende a formar mais HAA's preferencialmente do que trihalometanos (THM's). Além disso, ácidos haloacéticos (HAAs) são altamente solúvel em água e não se degradam na presença de alto FRC (CRL). Devido à baixa volatilidade, HAA's se acumulam na água da piscina levando à suas concentrações mais altas ao longo do tempo em comparação com THM's, que são mais voláteis e escapam para o ar sobre água da piscina (ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018).

Estudos CHOWDHURY, ALHOOSHANI, KARANFIL (2014) demonstraram que os THMs na piscina podem ser muito maiores do que na torneira ou na água municipal, como na de água da piscina contendo íons de brometo mais elevados e/ou tratada com HBrO ou EGMO (electrochemically generated mixedoxidants- MIOX / Processo de

Eletrólise de água salgada). O processo EGMO pode produzir THM's mais bromados do que os THM's clorados correspondentes (RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, FERNANDEZ, et al., 2010; JUDD, JEFFREY, 1995; LOURENCETTI, BALLESTER, FERNANDEZ, MARCO, et al., 2010).

Na pesquisa de KANAN, SELBES, KARANFIL (2015) o brometo foi adicionado em três níveis, além da concentração existente nas águas de enchimento disponíveis. A mudança na especificação de THMs e HAAs com o aumento das concentrações de brometo era esperada, esse aumento nas concentrações de brometo seria esperado que produzissem um aumento correspondente em ambas as concentrações, de THM e HAA, que as espécies bromadas aumentariam enquanto as espécies cloradas diminuiriam. No entanto, o brometo causou um aumento maior na formação de THM's do que HAA's. A massa total da concentração de THM aumentou em 65-72%, 106-116% e 162-167% em águas de piscina sintéticas em concentrações de brometo de 100, 300 e 600 µg/L, respectivamente, em comparação com a formação de THM nas águas de enchimento disponíveis.

Esses resultados claramente demonstram que o uso de água com baixos níveis de brometo para encher piscinas como reposição de água é fundamental para reduzir a formação de DBP, especialmente THM's. Assim, as impurezas de brometo devem ser minimizadas, se possível, ao gerar por eletrólise o cloro a partir de água salgada (EGMO). Além disso, o uso de água do mar ou água salgada como make-up ou enchimento de água deve ser evitado para reduzir a formação de DBP sem piscinas (KANAN, SELBES, KARANFIL, 2015).

A pesquisa ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK (2018a) apresenta os seguintes resultados para a formação de DBP's comparando os processos de desinfecção por derivados clorados na forma de substância química adicionada na água e pela geração de derivado clorado por eletrólise de água salgada (Quadro 10).

QUADRO 10- Comparação da concentração de DBP's formados pelo processo de cloração com derivados clorado adicionado no meio aquoso na forma de substância química e de 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) // haloaceticacids (HAAs) // haloacetonitriles (HANs),

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

O EGMO (Eletrólise da água salgada) é semelhante ao MIOX que foi originário do MOGGODs (Mixed-Oxidant Gas Ggeneration On-site Devices). Em 1978, uma série de

empresas nos Estados Unidos e na Europa começaram a experimentar dispositivos eletrolíticos que gerou um gás que se pensava ser composto de vários oxidantes. Como uma classe de equipamento, eles ficaram conhecidos como dispositivos de geração de gás oxidante misto no local (MOGGOD's). O uso dos MOGGOD's envolveu a extração dos oxidantes gerados, como gases e injeção dos gases na água tratada. A Organização de Saúde Panamericana (OPAS) experimentou várias marcas MOGGOD em diversos países da América Latina como um método de desinfecção da água para zona rural. Em 1985, o primeiro gerador MIOX foi demonstrado para a Marinha e Exército dos EUA. Este dispositivo patenteado foi considerado uma melhoria em relação aos geradores MOGGOD porque era muito mais robusto, tendo menos peças críticas e não exigindo sal de alta pureza para funcionar de forma eficaz, e gerava oxidantes mistos em solução que poderiam então ser injetados diretamente na água (BRADFORD, 2011).

O Quadro 11 apresenta tipos e espécies de alguns DBP's identificados e quantificados em várias pesquisas envolvendo as águas de piscinas, spas.

QUADRO 11- Tipos e espécies de alguns DBP's identificados e quantificados em várias pesquisas envolvendo as águas de piscinas, spas.

Tipo de DBP	Espécie DBP's	Abreviação	Fórmula molecular
Trihalomethanes (THMs)	Trichloromethane (chloroform)	TCM	CHCl ₃
	Bromodichloromethane	BDCM	CHBrCl ₂
	Dibromochloromethane	DBCm	CHBr ₂ Cl
	Tribromomethane (bromoform)	TBM	CHBr ₃
Haloaceticacids (HAAs)	Monochloroaceticacid	MCAA (CAA)	CH ₂ ClCOOH
	Dichloroaceticacid	DCAA	CHCl ₂ COOH
	Trichloroaceticacid	TCAA	CCl ₃ COOH
	Monobromoaceticacid	MBAA (BAA)	CH ₂ BrCOOH
	Dibromoaceticacid	DBAA	CHBr ₂ COOH
	Bromochloroaceticacid	BCAA	CHBrClCOOH
	Bromodichloroaceticacid	BDCAA	CBrCl ₂ COOH
	Dibromochloroaceticacid	DBCm	CBr ₂ ClCOOH
	Tribromoaceticacid	TBAA	CBr ₃ COOH
Haloacetonitriles (HANs)	Dichloroacetonitrile	DCAN	CHCl ₂ CN
	Trichloroacetonitrile	TCAN	CCl ₃ CN
	Bromochloroacetonitrile	BCAN	CHBrClCN
	Dibromoacetonitrile	DBAN	CHBr ₂ CN
	Chloroacetonitrile	CAN	CH ₂ ClCN
	Bromoacetonitrile	BAN	CH ₂ BrCN
Trihaloacetaldehydes (THAs)	Chloralhydrate	CH	CCl ₃ CH(OH) ₂ or C ₂ H ₃ Cl ₃ O ₂
	Bromalhydrate	BH	CBr ₃ CH(OH) ₂ or C ₂ H ₃ Br ₃ O ₂
Chloramines (CAMs)	Monochloramine	MCAM	NH ₂ Cl
	Dichloramine	DCAM	NHCl ₂
	Trichloramine	TCAM	NCl ₃
	Trichloronitromethane	TCNM	CCl ₃ NO ₂
	Dichloropropanone	DCP	CHCl ₂ COCH ₃
	Trichloropropanone	TCP	CCl ₃ COCH ₃

ILYAS, MASHI, VAN DER HOEK, 2018, 2018a; Adaptado HANSEN, WILLACH, MOSBAEK, ANDERSEN, 2012; Adaptado TANG, RISTAU II, XIE, 2015.

O Quadro 12 apresenta os processos de desinfecção de águas de piscinas, spas indicados nas pesquisas.

QUADRO 12- Diferentes processos de desinfecção utilizados em piscinas e spas.

Método de desinfecção (substâncias químicas e sistemas)	Desinfetante
Derivados clorados	Cloro gás
	Hipoclorito de sódio
	Hipoclorito de cálcio
	Dicloroisocianurato de sódio (DCCA)
	Ácido tricloroisocianúrico (TCCA)
Derivados bromados	Hipoclorito de bromo
	Bromato de sódio
	Bromo-cloro-dimetil-hidantoína (BCDMH)
Sistema gerador de ozônio	Ozônio com posterior cloração
	Ozônio com peróxido de hidrogênio com posterior cloração.
	Ozônio com UV irradiação
	Ozônio com UV irradiação com posterior cloração
Sistema gerador de UV	Irradiação UV com posterior cloração
	Irradiação UV com peróxido de hidrogênio
	Irradiação UV com peróxido de hidrogênio com posterior cloração
Sistema gerador de ClO ₂	Dióxido de cloro
Sistema de ionização (prata/cobre)	Geração de íons prata e cobre

Fonte: Adaptado LINYAN, CHENE, SHEF, CAO, et al., 2018; Adaptado ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a; Adaptado YANG, CHEN, SHE, CAO, et al., 2018; Adaptado TEO, COLEMAN, KHAN, 2015.

3.2- Classificação de uma substância quanto a carcinogenicidade

Os chamados DBP (*disinfection byproducts*), nos quais se enquadram os trihalometanos (THM's), surgiram a partir de 1974, nos EUA, onde estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público, que sofreram processo de desinfecção com derivados clorados, e o câncer, cuja pesquisa realizada em Nova Orleans mostrou que a taxa de mortalidade por câncer é uma das mais altas dos EUA (MACEDO, 1997). A pesquisa de MACEDO (1997) foi a primeira que comparou a formação de DBP de um derivado clorado inorgânico e um derivado clorado orgânico.

Segundo PÁDUA, AZEVEDO, et al. (2007), popularmente, pode-se dizer que os THM's são "a ponta do *iceberg*". Há que se destacar a grande variação do limite máximo de THM's permitido ou recomendado em diferentes países, o que de certo modo indica o desconhecimento do potencial tóxico real desses compostos.

Embora a Organização Mundial da Saúde considere o clorofórmio apenas como possível causador de câncer, estudos desenvolvidos no início do século XXI, na Espanha, relacionam índices de aumento de câncer de cólon e de bexiga com os THM's presentes na água (VILLANUEVA, KOGEVINAS, GRIMALT, 2001). Outros estudos, desenvolvidos em Hong Kong, correlacionaram o fator potencial de câncer, devido a trihalometanos, com a quantidade de água ingerida em 19 localidades na região de Hong Kong (LEE, GUO, LAM, LAU, 2004). No Canadá, estudos relacionaram câncer de estômago com dosagem de cloro nas águas e de THM's com câncer de intestino grosso em homens, bem como associaram concentração de clorofórmio na água tratada com câncer de cólon, reto e tórax, em homens e mulheres (GOPAL, TRIPATHY, BERSILLON, DUBEY, 2007).

A USEPA - United States Environmental Protection Agency (2006) apud CRUZ (2012) assume que qualquer nível de exposição aos THM's possui uma finita probabilidade de uma resposta cancerígena generalizada, isto é, considera-se que nenhuma dose seja livre de risco.

Segundo a USEPA (1999) apud MONTANHA (2007), os efeitos para a saúde que os subprodutos da desinfecção (SPD) causam são avaliados através de estudos epidemiológicos e/ou estudos toxicológicos em animais de laboratório.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência Internacional de Investigação do Câncer (IARC) com base em pesquisas realizadas sobre potenciais agentes cancerígenos desenvolveram monografias que resumem a pesquisa e classificam o composto ou agente de acordo com a sua mutagenicidade.

Os Quadros 13, 14, 15, 16 apresentam as diversas classificações das categorias e critérios para definir se uma substância é considerada cancerígena. O Quadro 17 apresenta a classificação em grupo carcinogênico de alguns DBP'S.

QUADRO 13- Critério para classificação de carcinogenicidade de substância química segundo o GHS - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals.

CATEGORIA 1		Carcinógeno conhecido ou presumido	CATEGORIA 2	
Subcategoria 1A		Subcategoria 1B	Susceptível Carcinogênico	
Carcinógeno humano conhecido, com base em evidências humanas.	Carcinógeno Humano Presumido, com base em carcinogenicidade demonstrada em animais	Evidência limitada de carcinogenicidade humana ou animal		

Fonte: UNITED NATIONS, 2011; NAP, 2014.

QUADRO 14– Categorias de classificação com base no potencial carcinogênico segundo USEPA.

GRUPO	Classificação	Característica
A	Carcinogênico para humanos	Esse descritor indica uma forte evidência de carcinogenicidade humana. Abrange diferentes combinações de evidências.
B	Provavelmente seja cancerígeno para os seres humanos	Esse descritor é apropriado quando o peso da evidência é adequado para demonstrar potencial carcinogênico para os seres humanos, mas não atinge o peso da evidência para o descritor "Carcinogênico para os seres humanos". Uma evidência adequada consistente com este descritor cobre um amplo espectro. Conforme mencionado anteriormente, o uso do termo "provável" como um descritor de peso de evidência não corresponde a uma probabilidade quantificável.
C	Evidências sugerem potencial carcinogênico	Esse descritor do banco de dados é apropriado quando o peso da evidência é sugestivo de carcinogenicidade; a preocupação com potenciais efeitos cancerígenos em seres humanos é aumentada, mas os dados julgados não são suficientes para uma conclusão mais forte.
D	Informação inadequada para avaliar o potencial carcinogênico	Esse descritor do banco de dados é apropriado quando os dados disponíveis são julgados inadequados para aplicar um dos outros descritores. Estudos adicionais geralmente deveriam fornecer mais informações.
E	Não é provável que seja cancerígeno para os seres humanos	Esse descritor é apropriado quando os dados disponíveis são considerados robustos para decidir que não há base para a preocupação de risco humano. Em alguns casos, pode haver resultados positivos em animais experimentais quando existe evidência forte e consistente de que cada modo de ação em animais experimentais não opera em seres humanos. Em outros casos, pode haver provas convincentes em humanos e animais de que o agente não é cancerígeno.

Descritores múltiplos, quando mais de um descritor pode ser usado quando os efeitos de um agente diferem | via de dose ou exposição. Por exemplo, um agente pode ser "Carcinogênico para os seres humanos" por uma via exposição, mas "Não é provável que seja cancerígeno" por uma via pela qual não é absorvida. Além disso, | agente pode ser "Provavelmente para ser cancerígeno" acima de uma dose específica, mas "Não é provável que s cancerígeno" abaixo dessa dose porque um evento chave na formação de tumor não ocorre abaixo dessa dose.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency

Fonte: USEPA, 2005; CHOI, 2014.

QUADRO15- Classificação em função da possível ação carcinogênica, segundo Organização Mundial de Saúde (WHO) Agência Internacional de Investigação do Câncer (IARC).

Grupo 1	O agente é carcinogênico para humanos
Grupo 2A	O agente é provavelmente carcinogênico para humanos
Grupo 2B	O agente é possivelmente carcinogênico para humanos
Grupo 3	O agente não é classificado como causador de carcinogenicidade para humanos
Grupo 4	O agente é provavelmente não carcinogênico para humanos

Fonte: WHO, 2011, 2017; WHO/IARC, 2018.

QUADRO 16- Categorias e critérios de classificação de uma substância considerada cancerígena segundo OSHA.

CATEGORIA	CRITÉRIO
CATEGORIA 1	Carcinógenos humanos conhecidos ou presumidos A classificação de uma substância como cancerígena da categoria 1 é feita com base em dados epidemiológicos e/ou animais. Esta classificação é ainda distinguida com base em, se a evidência para a classificação é em grande parte de dados humanos (Categoria 1A) ou de dados de animais (Categoria 1B).
Categoria 1A	Conhecida por ter potencial carcinogênico para humanos. A classificação nesta categoria baseia-se principalmente em evidências humanas
Categoria 1B	Presume-se que possui potencial carcinogênico para humanos. A classificação nesta categoria é baseada em grande parte em evidências de animais. A classificação de uma substância nas categorias 1A e 1B baseia-se na força da evidência juntamente com considerações de peso-evidência. Essas evidências podem ser derivadas de: <ul style="list-style-type: none"> - Estudos humanos que estabelecem uma relação causal entre a exposição humana a uma substância e o desenvolvimento de câncer (cancerígeno humano conhecido); ou - Experimentos com animais para os quais há evidências suficientes para demonstrar carcinogenicidade animal (presumido carcinógeno humano). Além disso, caso a caso, o julgamento científico pode justificar uma decisão de presumível carcinogenicidade humana derivada de estudos que demonstram evidências limitadas de carcinogenicidade em seres humanos e evidências limitadas de carcinogenicidade em animais experimentais.
CATEGORIA 2	Carcinógenos humanos suspeitos. A classificação de uma substância na categoria 2 é feita com base em evidências obtidas de estudos humanos e/ou animais, mas que não é suficientemente convincente para colocar a substância na categoria 1A ou B. Essa classificação é baseada na força da evidência junto com considerações sobre o peso da evidência. Essas evidências podem ser de evidências limitadas de carcinogenicidade em estudos em humanos ou de evidências limitadas de carcinogenicidade em estudos em animais.
Outras considerações	Quando o peso da evidência para a carcinogenicidade de uma substância não satisfizer os critérios acima mencionados, qualquer estudo positivo realizado de acordo com os princípios científicos estabelecidos e que relata resultados estatisticamente significativos quanto ao potencial cancerígeno da substância deve ser anotado nos dados da ficha de segurança.

OSHA - Occupational Safety and Health Administration // Fonte: OSHA, 2016.

QUADRO 17- Classificação em grupo carcinogênico de alguns DBP'S.

Tipo e/ou espécie de DBP	Grupo Carcinogênico USEPA/IRIS (USEPA, 2020)	WHO (2006, 2017) (µg.L ⁻¹)*
Clorofórmio	B2	300
Bromodiclorometano	B2	60
Dibromoclorometano	C	100
Bromofórmio	B2	100
Total de Trihalometanos	-	100
Ácido monocloraacético	-	20
Ácido dicloroacético	C	50
Ácido tricloroacético	B2	200
Dicloroacetoneitrilo	D	20
Dibromoacetoneitrilo	D	70
Cloro hidratado	C	10
Total cloraminas	-	<200

Fonte: USEPA, 2020; WHO, 2006, 2017; ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018, 2018a.

A pesquisa que chama atenção foi publicada pelo **EWG (Environmental Working Group)** e pelo **U.S. PIRG (United States Public Interest Research Group)** na qual se ressaltam os riscos para mulheres grávidas expostas a altos níveis de subprodutos da cloração, que poderá levar a abortos ou a defeitos congênitos nas crianças, a USEPA estima que CBP's causam mais 9300 casos de câncer na bexiga por ano (BAUMANN, HITCHCOCK, 2002; CHAPIN, 2002).

3.3- Resultados de algumas pesquisas com os níveis das concentrações de DPB's para piscinas e spas de épocas e pesquisadores diferentes

Existem inúmeros estudos envolvendo DPB's em águas de recreação, nesse review serão apresentados apenas alguns exemplos, em ordem cronológica.

Vários estudos estimaram a exposição do THM em ambientes de piscina. Algumas publicações relataram que concentrações de vários DBP's estão presentes no ar e na água de piscinas que utilizam cloração como desinfecção processo. Por exemplo, BEECH, DIAZ, ORDAZ, PALOMEQUE (1980) relataram uma concentração média de 125 µg/L para o TTHM (principalmente clorofórmio) na água de 101 piscinas em Miami, Flórida (Estados Unidos da América (EUA)). Segundo SANDEL (1990) relatou uma concentração média de clorofórmio de 67 µg/L em 114 piscinas residenciais testadas nos EUA. A pesquisa de FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, CEPPELLI, et al. (2000) examinaram cinco natações indoor piscinas na Itália, os níveis de THMs observados na água da piscina variaram de 17,8 a 70,8 µg/L; os níveis médios de THMs no ar ambiente foram 25,6±24,5 µg/m³ na casa de máquinas, 26,1±24,3 µg/m³ na área de recepção e 58,0±22,1 µg/m³ na piscina. Entre os THMs, apenas clorofórmio e bromodiclorometano foram sempre medidos no ar ambiente, enquanto o dibromoclorometano foi detectado raramente no ar ambiente e o bromofórmio apenas uma vez. No estudo de AGGAZZOTTI, PREDIERI (1986), pesquisa realizada na Itália (região de Emilia-Romagna) mostrou que os orgânicos halogenados voláteis (VHO) estão presentes em muitas amostras de água; a análise foi realizada por técnica de cromatografia gasosa de espaço livre estático. Em amostras de água potável, baixos níveis de poluição tornaram-se evidentes antes de qualquer tratamento, enquanto após cloração com hipoclorito de sódio ou cloro como gás, VHO apareceu, quase exclusivamente como trihalometanos (THM), às vezes em níveis bastante elevados (máx = 41,8 µg/L). Amostras de águas superficiais foram coletadas a cada dois meses em um ano e mostraram diferentes níveis de contaminação; na maioria dos casos, VHO (principalmente solventes clorados) apareceu apenas como traços, raramente em alta concentração (máx = 263 µg/L). Amostras de piscinas apresentam altos níveis de contaminação (máx = 177,4 µg/L), principalmente devido ao THM, em decorrência da cloração com hipoclorito de sódio.

Em pesquisa realizada por RZNISKI (2008) para a avaliação da capacidade respiratória dos profissionais das piscinas, testes de função pulmonar (espirometria), com base em parâmetros indicados pela Sociedade Brasileira de Pneumologia e Tisiologia, ressaltado que se deve realizar procedimento no mínimo, três vezes, para a obtenção de três curvas aceitáveis e reprodutíveis. As variáveis consideradas na análise são FEV1 (Volume expiratório forçado no primeiro segundo), CVF (Capacidade vital forçada), FEV1/CVF e PFE (Pico de fluxo expiratório), como descrito em metodologia.

Na pesquisa realizada por RZNISKI (2008) em uma primeira etapa, foram submetidos ao teste de espirometria um total de 40 profissionais de ambientes de piscinas cobertas e fechadas, 13 profissionais da piscina tratada com cloro pelo método convencional e 27 profissionais da piscina salinizada.

Os valores de concentração de tricloramina por RZNISKI (2008) nas piscinas cloradas foram menores que aqueles observados nas piscinas salinas. Entre as possíveis explicações está a diferença no número de frequentadores, que no segundo caso é maior devido ao porte da academia. Nas piscinas onde há muitos frequentadores, existem fatores como o suor e a urina que, ao reagirem com o cloro, podem levar à formação de tricloraminas, principalmente nas piscinas infantis, visto que as crianças não possuem controle voluntário da micção. Na pesquisa realizada por JACOBS, SPAAN, VAN ROOY, et al (2007) relata que um aumento de 50 usuários pode significar um aumento de $0,4 \text{ mg.m}^{-3}$ no nível de tricloramina. Os resultados da pesquisa de RZNISKI (2008) em comparação com outras pesquisas são apresentados no Quadro 18.

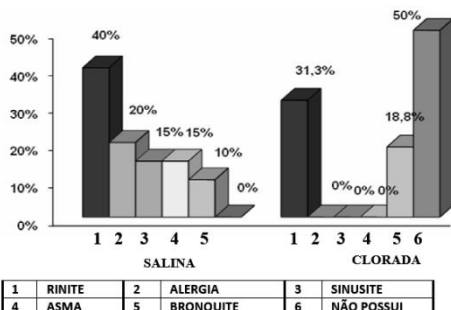
QUADRO 18- Concentração de tricloraminas segundo pesquisadores diferentes em épocas diferentes.

	RZNISKI (2008)	HERY, GERBER, HECHT, et al (1998)	THICKETT, MCCOACH, GERBER, SADHRA, BURGE (2002)
Cloradas	0,024 – 2,54 ng/m ³	0,2 – 5 ng/m ³	0,1 – 0,57 ng/m ³
Salinas	0,010 – 3.279 ng/m ³	-	-

Fonte: RZNISKI, 2008.

Segundo RZNISKI (2008), essa diferença se deve provavelmente ao fato de que no verão as janelas permaneciam abertas durante um maior período de tempo, facilitando a circulação de ar e, portanto, a dispersão das tricloraminas. No inverno, com temperaturas exteriores tão baixas, as janelas permaneciam constantemente fechadas, dificultando a dispersão do composto gasoso irritante.

Os resultados da pesquisa de RZNISKI (2008), apresentada na Figura 6 nos permite observar que 100% dos profissionais (todos os funcionários) que trabalham nas piscinas denominadas “salinas”, que, para o Autor da dissertação essa piscina não utilizava um derivado clorado na desinfecção. Na realidade utiliza o processo de eletrólise para geração de derivado clorado para desinfecção. Os funcionários relataram possuir algum tipo de doença respiratória, enquanto 50% dos profissionais que trabalham na denominada “piscina clorada” (na visão do autor da dissertação essa piscina é que usa derivado clorado para desinfecção) relataram não apresentar nenhum tipo de doença.



Fonte: Adaptado RZNISKI, 2008.

FIGURA 6– Gráfico da porcentagem de funcionários das piscinas avaliadas que apresentaram algum tipo de doença em função do processo de desinfecção.

Como forma de completar sua pesquisa, RZNISKI (2008) aplicou questionário de sintomas aos mesmos profissionais e funcionários dos dois ambientes estudados, que realizaram os testes de avaliação da capacidade respiratória, perfazendo um total de 40 avaliações. Foi possível observar que todos os profissionais da denominada piscina salina relataram possuir algum tipo de doença respiratória enquanto 50% dos profissionais da denominada piscina clorada relataram não apresentar nenhum tipo de doença. A rinite é a doença mais referida em ambos os ambientes, o que pode estar ligado ao caráter alérgico dessa doença. Depois da rinite, a bronquite é a doença mais citada no ambiente da piscina clorada, enquanto na piscina salina asma e sinusite aparecem com o mesmo percentual, como a segunda doença mais relatada. Esses resultados causaram uma relativa surpresa, já que os ambientes de piscinas salinas são considerados, como, mais saudáveis que aqueles de piscinas cloradas, e, portanto, esperar-se-ia que seus funcionários apresentassem menos queixas respiratórias. A presença de sintomas irritativos do sistema respiratório apresentados está de acordo com as patologias referidas em ambos os ambientes. Sintomas como dor de cabeça e congestão nasal, por exemplo, são característicos da sinusite e da rinite, patologias com maior percentual de ocorrência naqueles ambientes.

Conseguiu-se observar um maior percentual de trabalhadores, 85,2% na piscina salina que sempre realizaram esse tipo de atividade laboral, enquanto na piscina clorada, 70,6% dos profissionais. Esse fato talvez explique o maior número de queixas respiratórias entre os trabalhadores da piscina salina, já que estão expostos ao ambiente de piscina coberta há mais tempo.

Os mecanismos de formação dos THM como subprodutos da cloração da água, são conhecidos designadamente através de estudos realizados no âmbito das águas de consumo humano, assim como os efeitos para a saúde desses tipos de compostos. Os trihalometanos e as cloraminas formam-se na água, mas como são voláteis, libertam-se para a atmosfera. Desse modo poderão acumular-se não só na água, mas também na atmosfera do edifício onde funciona a piscina (MATOS, PIRES, MADEIRA, BARREIROS, et al., 2006).

Os resultados da dissertação de RZNISKI (2008) são confirmados por pesquisas posteriores que confirmam um poder de oxidação muito maior da mistura de oxidantes geradas pelo sistema EGMO (Eletrólise da água salgada), semelhante ao MIOX que foi originário do MOGGOD's (Mixed-Oxidant Gas Generation On-site Devices).

É importante ressaltar que a OPS criou o termo MOGGOD (Mixed Oxidant Gases Generated On-site for Disinfection), sigla em inglês que descreve de maneira genérica o processo de produção de gases oxidantes misturados "*in situ*" com a função de desinfecção, que concomitantemente oxidam a matéria orgânica (MACEDO, 2019).

Com o desenvolvimento das pesquisas, foram criados dispositivos que produzem uma solução aquosa de oxidantes misturados (MOGOD), cuja eficiência se mostrou semelhante ao processo de produção de gases, quando a solução produzida é injetada imediatamente na água. O termo MOGGOD foi substituído por MOGOD (REIFF, WITT, 1995; WITT, REIFF, 1996). A diferença fundamental entre o MOGOD e o MOGGOD é que no segundo existe uma membrana que separa os dois eletrodos do processo de eletrólise, em resumo, o MOGOD tem menor custo em função de não ter a separação entre os eletrodos (MACEDO, 2019). O MOGOD, equipamento sem a membrana de separação dos eletrodos, é também chamado de MIOX ou MOS (LÉON, 1998).

Além disso, a pesquisa de KANAN, SELBES, KARANFIL (2015) comprova que o brometo, é levado pelo sal utilizado para eletrólise, causa um aumento maior na formação de THM's do que HAA's. A massa total da concentração de THM aumentou em 65-72%, 106-116% e 162-167% em águas de piscina sintéticas em concentrações de brometo de 100, 300 e 600 µg/L, respectivamente, em comparação com a formação de THM nas águas de enchimento disponíveis. Esses resultados claramente demonstram que o uso de água com baixos níveis de brometo para encher piscinas como reposição de água é fundamental para reduzir a formação de DBP, especialmente THM's. Assim, as impurezas de brometo devem ser minimizadas, se possível, ao gerar por eletrólise o cloro a partir de água salgada (EGMO). Além disso, o uso de água do mar ou água salgada como make-up ou enchimento de água deve ser evitado para reduzir a formação de DBP's em piscinas (KANAN, SELBES, KARANFIL, 2015).

A pesquisa ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK (2018a) apresenta os resultados para a formação de DBP's comparando os processos de desinfecção por derivados clorados na forma de substância química adicionada na água e pela geração de derivado clorado por eletrólise de água salgada, veja Quadro 10, nota-se que valores das concentrações de THM's, HAA's e HAN's são maiores quando se utiliza o sistema EGMO. Outro exemplo da formação DBP's pelo Sistema EGMO é a pesquisa de KANAN (2010), Quadro 19.

QUADRO 19- Resultados parciais e totais de DBP's, a temperatura da água da piscina, o CRL – Cloro Residual Livre pelo processo de desinfecção "Electrochemically generated chlorine (ECGC = EGMO).

SIGLA DA PISCINA	Temp (°C)	pH	CRL (mg Cl ₂ /L)	Substância /processo dedesinfecção	TOC (mg/L)	TN (mg/L)	TTHM (µg/L)	THAN (µg/L)	THNM (µg/L)	THAA (µg/L)	NDMA (ng/L)
S4C	27	7,4	4	Cl ₂ *	7,1	9,1	38	16	3,0	1.518	16
S4W	30	7,4	3	Cl ₂ *	6,5	3,2	53	24	1,7	392	18
S5	27	7,4	2	Cl ₂	3,0	1,2	28	15	3,7	251	28
S6L	29	7,6	2	Cl ₂ *	7,9	4,8	76	15	3,6	1.563	9
S6T	34	7,4	3	Cl ₂ *	7,7	2,5	90	21	6,5	1.468	60
S15L	27	7,7	2,8	Cl ₂ *	3,8	0,8	45	11	2,7	306	15
S15T	32	7,8	1,2	Cl ₂ *	7,5	1,2	127	6	1,4	960	76
S17L	28	7,6	3,5	Cl ₂ *	7,3	4,1	95	22	8,1	1.070	17
S17T	33	7,4	3,5	Cl ₂ *	23,6	4,4	213	53	9,2	9.005	42

* **ECGC** = Electrochemically generated chlorine = Geração de cloro por eletrólise

CRL (FAC - free available chlorine) = Cloro Residual Livre // **COT** (TOC total organic carbon) = Carbono Orgânico Total **NT** (TN - total nitrogen) = Nitrogênio Total

TTHM (total trihalomethanes) = trihalometanos totais // **THAN** (total haloacetonitriles) = haloacetonitrilas totais

THNM (total halonitromethane) = halonitrometano total //

THAA (Total haloaceticacids) = Ácidos haloacéticos totais //

NDMA (N-nitrosodimethylamine) = Dimetialaminanitroso

Fonte: Adaptado KANAN, 2010.

Como já citado, devido à baixa volatilidade, HAAs se acumulam na água da piscina levando à suas concentrações mais altas ao longo do tempo em comparação com THMs,

que são mais voláteis e escapam para o ar sobre a água da piscina (ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018).

As consequências da presença na água e no ar do ambiente de THM's, HAA's e HAN's não foi levada em consideração na dissertação de RZNISKI (2008) o que justificaria tantos profissionais com problemas no sistema respiratório.

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**, indicando que este sistema para obtenção do derivado clorado, além de eliminar os riscos da instalação se comparado ao cloro gás, pode reduzir a dosagem de cloro necessária, com conseqüente redução dos custos operacionais. Essa redução na quantidade de derivado clorado para o processo de oxidação comprova uma maior capacidade de transformar as matérias disponíveis em DBP's das substâncias geradas pelo sistema EGMO (ou MOGOD, MIOX, MOS) (MACEDO, 2019).

Em pesquisa, as amostras de água foram coletadas de duas grandes piscinas públicas em Barcelona, Espanha. Uma piscina (33×25×2 m de tamanho) utilizou o hipoclorito de sódio para desinfecção, após a filtração em areia; a outra piscina (20,9×13,2×1,3 m de tamanho) usava o derivado bromado, 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidinediona, para desinfecção, após filtração com areia e carbono granulado. A altura do chão ao teto era de 10 m e 5 m nas piscinas clorada e bromada, respectivamente (RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, FERNANDEZ, MARCO, et al., 2010). Os resultados são apresentados no Quadro 20.

A pesquisa de BUTIÃO (2011) comprova mais uma vez a formação de subprodutos orgânicos halogenados em função do processo de desinfecção em águas de piscinas. Foram avaliadas águas de 5 piscinas, sendo 4 abertas e apenas 1 fechada. Um dos fatores mais importantes para formação desses subprodutos é o uso ou frequência da piscina, pois quanto menor a utilização, menor a quantidade de matéria orgânica disponível para sofrer oxidação pelos derivados clorados.

Todas as piscinas utilizam um derivado clorado inorgânico no processo de desinfecção, nas piscinas A, B, C, E, o NaClO (hipoclorito de sódio), sendo que, na piscina A a obtenção do NaClO é realizada pelo processo de eletrólise (eletroquimicamente) do cloreto de sódio. Na piscina D é utilizado o hipoclorito de cálcio $[Ca(ClO)_2]$ e que, na piscina E, utiliza-se além do hipoclorito de sódio a radiação ultravioleta.

Os resultados da pesquisa de BUTIÃO (2011) (Quadro 21) são muito coerentes pelos níveis observados, pois se vinculam exatamente ao uso ou frequência da piscina, ao volume de água e a quantidade de derivado clorado utilizado.

Como exemplo, basta avaliar que a piscina E, em função de também usar radiação ultravioleta no processo de desinfecção, utiliza baixa quantidade de hipoclorito de sódio por semana, tem baixa frequência e logicamente apresenta os menores valores para os subprodutos.

QUADRO 20- Resultados para Cloro Residual Livre (CRL), cloraminas, trihalometanos e trihalometanos totais (TTHM's).

DPB	Piscina com cloração (NaClO)				Piscina com bromação (1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidinediona)			
	Média±SD	Mínimo	Máximo	n	Média±SD	Mínimo	Máximo	n
ÁGUA								
CRL (mg/L)	1,28 ± 0,43	0,52	2,35	68	0,50 ± 0,16	0,32	0,7	4
NH ₂ Cl (mg/L)	0,29 ± 0,11	0,10	0,64	68	0,27 ± 0,03	0,24	0,3	4
NHCl ₂ (mg/L)	0,38 ± 0,14	<0,01	0,65	68	<0,01	< 0,01	< 0,01	4
NCl ₃ (mg/L)	<0,10	<0,10	<0,10	68	<0,10	< 0,10	< 0,10	4
CHCl ₃ (µg/L)	15,4 ± 3,5	8,4	20,8	68	0,2 ± 0,1	0,1	0,3	12
CHCl ₂ Br (µg/L)	14,2 ± 4,2	9,3	26,8	68	0,4 ± 0,2	0,2	0,7	12
CHClBr ₂ (µg/L)	12,8 ± 4,4	6,5	22,6	68	2,4 ± 0,2	2,1	2,7	12
CHBr ₃ (µg/L)	7,2 ± 3,2	3,0	16,5	68	57,2 ± 4,4	52,0	64,3	12
TTHM's(µg/L)	49,6 ± 10,6	35,2	75,2	68	60,2 ± 4,7	54,4	67,2	12
AR								
NCl ₃ (mg/m ³)	0,29 ± 0,10	0,17	0,43	6	0,08 ± 0,01	0,07	0,10	3
CHCl ₃ (µg/m ³)	32,1 ± 11,9	11,9	61,6	68	4,4 ± 2,3	1,7	9,4	12
CHCl ₂ Br (µg/m ³)	14,9 ± 4,5	7,5	23,4	68	2,9 ± 1,0	1,7	4,8	12
CHClBr ₂ (µg/m ³)	14,0 ± 4,2	6,1	26,2	68	7,3 ± 1,3	6,1	9,7	12
CHBr ₃ (µg/m ³)	11,0 ± 4,6	4,4	22,6	68	74,9 ± 17,6	53,3	101,4	12
TTHM's(µg/m ³)	72,1 ± 20,7	44,0	124,9	68	89,5 ± 21,9	63,1	124,7	12

Fonte: Adaptado RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, FERNANDEZ, MARCO, et al., 2010.

QUADRO 21- Resultados da média (n=20) da concentração (µg.L⁻¹) de subprodutos.

PISCINA/ VOLUME	Frequência de uso	Quantidade de derivado clorado por semana	Resultados da média (n=20) da concentração de subprodutos (µg.L ⁻¹)				
			TAM (µg.L ⁻¹)	HAN (µg.L ⁻¹)	HC (µg.L ⁻¹)	CH (µg.L ⁻¹)	CP (µg.L ⁻¹)
PISCINA A (200.000 L)	Baixa (adultos)	Processo eletroquímico de geração de NaClO*	5,81	0,04	<0,01	0,11	<0,01
PISCINA B (450.000 L)	Alta (infantil)	3.000 a 4.000 g de NaClO	11,71	0,65	0,68	28,44	0,23
PISCINA C (15.000 L)	Baixa (adultos e crianças)	200 g de NaClO	39,03	10,53	21,52	112,30	0,34
PISCINA D (800.000 L)	Alta (atletas)	16.000 g Ca(ClO) ₂	26,88	5,92	6,47	81,18	<0,01
PISCINA E (50.000 L) (Fechada)	Baixa (adultos)	600 g de NaClO + 8 horas por dia de UV	4,37	0,11	<0,01	0,06	<0,01

TAM = trihalometanos HAN = haloacetoneitrilas HC = halocetonas CH = cloro hidrato
 CP = cloropicrina

* Consumo de 750 Kg de NaCl de 3 a 4 meses → Consumo de 20,8 Kg a 46,8 Kg por semana de NaCl.

Fonte: BUTIÃO, 2011.

A pesquisa CHOWDHURY, ALHOOSHANI, KARANFIL (2014) teve como objetivo revisar o nível da pesquisa sobre piscina inclusive com foco em DBPs, entender seus tipos e variabilidade, possíveis efeitos sobre a saúde e analisar os fatores responsáveis pela

formação de vários DBP's em uma piscina, alguns resultados são apresentados nos Quadros 22 e 23.

QUADRO 22- Subprodutos da desinfecção (DBP) nas águas de piscinas indoor e outdoor, resultados de pesquisas de épocas e autores diferentes e resultados de Tricloraminas (TCA) no ar.

Autor	DBP	Indoor (piscina interna) (µg/L)	Outdoor (piscina externa) (µg/L)
SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013	THM's	117 ±35	68 ±45
		49 ±17	50 ±24
		50 ±31	131 ±75
		57 ± 15	95 ±51
		69 ±28	83 ±14
	HAA's	474 ±290	962 ±365
		428 ±225	634 ±274
		348 ±157	874 ±538
		415 ±126	678 ±400
	510 ±242	983 ±616	
CA	736 ±280	142 ±116	
CARDADOR, GALLEGU, 2011	DCAA	83 ±14	148 ±15
	TCAA	117 ±21	118 ±11
		No ar (mg/m³)	Comentários
JACOBS, SPAAN, VAN ROOY, et al., 2007	TCA	560 (130 - 1340)	30 cm acima da superfície de água
		570 (140 - 1270)	150 cm acima da superfície de água
RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, et al., 2010	TCA	80 ±10	Tratamento – Br ₂
		290 ±100	Tratamento – Cl ₂
BESSONNEAU, DERBEZ, CLÉMENT, THOMAS, 2011	TCA	190 (20 - 1260)	Tratamento – Cl ₂

Fonte: CHOWDHURY, ALHOOSHANI, KARANFIL, 2014.

QUADRO 23- Subprodutos da desinfecção (DBP) nas águas de piscinas, ar e coleta de amostras de humanos (ar alveolar) e tricloramina da água da piscina, no ar e urina

Referências	DBP	Na água (µg/L)	No ar (µg/m ³)	Ar dos alvéolos (µg/m ³)
CARO, GALLEGRO, 2008	CHCl ₃	85 - 155	92 - 340	49 - 115,2
AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, 1998	CHCl ₃	25 - 43	135 - 195	76,5 ±18,6
FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, et al., 2000	CHCl ₃	6,1 – 68,4	46,1 ±18,6	4 - 69
APREA, BANCHI, LUNGHINI, et al., 2010	CHCl ₃	35,7 - 127	66 - 182	37 - 138
	CHCl ₃	10,2 – 14,4	21 - 62	NR
	CHCl ₃	19 – 40,8	120 - 147	34 - 84
	CHCl ₃	11,1 – 13,1	55 - 64	18 - 36
KOGEVINAS, VILLANUEVA, FONT-RIBERA, et al., 2010	THM's	45,4 ±7,3	74,1 ±23,7	7,9
	Na água (µg/L) (CHCl₃)	No ar (µg/m³) (CHCl₃)	Na Urina (µg/L) (Antes de nadar)	Na Urina (µg/L) (CHCl₃)
KOGEVINAS, VILLANUEVA, FONT-RIBERA, et al., 2010	10,2 - 127	21 - 182		0.404
				(0,025 – 3,327) ^a
CARO, GALLEGRO, 2008	110 (95 - 120)		0.4 - 0.538	1,21 – 1,603 ^b
	85 - 155	92 - 340	0.418e0.531	1,237 – 1,624 ^c

a-Para participantes de 4 piscinas // **b-**Depois de 1 h de natação // **c-**Depois de 2 h de nataçãoNR: Não reportado

Fonte: CHOWDHURY, ALHOOSHANI, KARANFIL, 2014.

O objetivo do estudo de WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE (2014) foi investigar a ocorrência de ácidos haloacéticos (HAAs), um grupo de subprodutos da desinfecção, em águas de piscina e spa. As amostras foram coletadas de seis piscinas cobertas, seis piscinas externas e três spas na Pensilvânia nos Estados Unidos, em cinco piscinas externas e nove internas piscinas em Pequim, China. Foram analisados cinco HAAs (HAA5), incluindo ácido monocloraacético, ácido dicloroacético, tricloroacético ácido, ácido monobromoacético e ácido dibromoacético. Também foram analisados o Cloro Residual Total (CRT), pH e concentração do carbono orgânico total (TOC). Os resultados indicaram que os níveis de HAA5 em piscinas e spas no Estados Unidos variando de 70 a 3980 µg.L⁻¹, com uma média aritmética em 1440 µg.L⁻¹ e um nível mediano em 1150 µg.L⁻¹. Esses níveis são muito mais altos do que os níveis relatados em água potável clorada e são provavelmente devido a matéria orgânica liberada dos corpos dos nadadores. Os níveis de HAA5 em piscinas na China variaram de 13 a 332 µg.L⁻¹, com uma média aritmética de 117 µg.L⁻¹ e um nível médio de 114 µg.L⁻¹. Os níveis mais baixos de HAA em piscinas na China foram devido aos residuais de cloro mais baixos (WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014). Veja os resultados nos Quadros 24, 25.

QUADRO 24- Resultados analíticos de 15 piscinas e spas nos Estados Unidos.

Categoria	Nº	pH	TOC	CRT	Cl ₂ AA	Cl ₃ AA	HAA5
			mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	(µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)
Externa (outdoor)	1	7,1	2,0	9,8	1330	930	2430
	2	7,1	1,1	10,0	450	440	890
	3	7,6	1,3	1,4	350	450	800
	4	6,9	8,5	8,0	310	1140	1450
	5	7,3	0,9	10,6	480	370	950
	6	7,4	0,9	6,6	1280	750	2130
Interna (indoor)	7	7,1	1,3	4,0	50	20	70
	8	7,5	3,5	1,5	590	290	780
	9	7,7	5,3	2,7	1010	2970	3980
	10	7,5	6,6	5,6	2040	880	2920
	11	7,0	2,9	3,6	530	1110	1680
	12	7,4	8,4	3,1	140	70	250
spa	13	7,7	9,3	2,3	750	530	1360
	14	7,6	3,7	0,9	550	420	1150
	15	7,4	11,3	4,3	50	40	690

Fonte: WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014.

QUADRO 25- Resultados analíticos de 14 piscinas na China.

Categoria	Nº	pH	TOC	CRT	Cl ₂ AA	Cl ₃ AA	HAA5
			mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	(µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)
Externa (outdoor)	1	8,1	9,2	1,1	55	40	113
	2	7,9	12,6	3,9	68	50	147
	3	7,8	13,0	3,1	195	98	332
	4	8,3	3,2	0,3	44	33	89
	5	8,3	N.D.	0,3	44	40	99
Interna (indoor)	6	7,7	2,7	1,1	35	90	128
	7	8,0	3,3	1,1	40	74	123
	8	7,4	5,0	0,2	5	6	13
	9	8,3	6,1	0,8	60	60	121
	10	7,6	16,2	0,8	28	84	114
	11	7,0	20	0,6	32	18	59
	12	8,5	12,8	2,0	37	30	70
	13	8,2	4,7	1,0	50	47	133
	14	7,2	27,2	0,6	22	70	92

Fonte: WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014.

Os DBP's de 23 piscinas que foram objeto do estudo de KANAN, SELBES, KARANFIL (2015) foram muito mais altos do que os valores de regulação de água potável nos EUA, com níveis de THM variando entre 26 e 213 µg/L com uma média de 80 µg/L. As HAA's variaram entre 173 e 9005 µg/L com uma média de 1541 µg/L. Os HNM's variaram entre 1,4 e 13,3 µg/L com uma média de 5,4 µg/L. Os HAN's variaram entre 5 e 53 µg/L com uma média de 19 µg/L. O NDMA variou entre 2 e 83 ng/L com uma média de 26,5 ng/L. A geração eletroquímica de cloro aumentou as espécies bromadas de DBP's halogenados (THMs, HAA's, HNM's, HAN's). Além disso, durante o período de amostragem de nove meses, a qualidade da água (TOC – carbono orgânico total, concentrações de TN –

nitrogênio total, pH, FAC – cloro residual livre) e DBPs (THM's, HAA's) nas piscinas permaneceu relativamente constante. No entanto, alguma flutuação foi observada provavelmente devido a época do ano e os eventos / atividades específicas na piscina na época da amostragem. Embora os aumentos no cloro livre disponível, pH, TOC, temperatura da água e níveis de brometo na água aumentaram a formação de DBP, em geral, esses fatores afetaram as diferentes classes de DBP's em diferentes magnitudes. Níveis mais altos de cloro disponível aumentaram os níveis de HAA mais do que os THM's (KANAN, SELBES, KARANFIL, 2015).

O estudo de CARTER, LINGE, HEITZ, et al. (2015) fez análise de três piscinas públicas internas e um spa público interno aquecido localizado na Austrália Ocidental, todos desinfetados por cloração. O ácido dicloroacético, tricloroacetaldeídomonohidratado (hidrato de cloral), dicloroacetona, N-nitrosomorfolina e N-nitrosodibutilamina foram detectados em concentrações acima de seus respectivos valores de referência de água potável, com ácido dicloroacético e hidrato de cloral sendo detectados até 6,6 e 40 vezes mais altos do que seus respectivos limites na água potável dos australianos. Concentrações razoáveis de outros DBPs, as N-nitrosaminas, ácidos haloacéticos e trihalometanos, também foram detectadas. A cloraminação de alta concentração da urina sintética levou à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), um conhecido carcinógeno, com compostos contendo nitrogênio que sabidamente estão presentes na urina sendo prováveis precursores.

Desde 1968, quando Roy Jacuzzi criou a primeira banheira de hidromassagem integrada do mundo, as banheiras de hidromassagem e os spas transformaram o banho em uma excelente técnica de relaxamento. A piscina do spa consiste em um volume relativamente pequeno de água quente (35°-39°C) em que os banhistas se sentam em vez de nadar. Atualmente, existem diversos tratamentos com diferentes finalidades para melhorar a qualidade de vida, com melhora da saúde e menos estresse. As academias que combinam spas de ervas, parques aquáticos e piscinas são grandes negócios em todo o mundo (HSU, HUANG, WANG, 2011; FAKOUR, LO, 2018). A "Terapia de spa" atualmente indica uma ampla gama de tratamentos que se tornaram muito populares como terapia para dor e lesões durante um período de recuperação. Existem vários métodos tradicionais de tratamento de spa, incluindo massagens, tratamentos faciais, envoltórios corporais e esfoliação (FAKOUR, LO, 2018).

As infusões de ervas são geralmente preparadas pela imersão de materiais vegetais secos em água quente, resultando na extração de diferentes óleos essenciais e compostos orgânicos. Apesar do inegável benefício dos spas de ervas, o efeito da matéria orgânica derivada da medicina fitoterápica na formação de THM em água clorada tem sido amplamente negligenciado. A presença de matéria orgânica derivada de ervas na água clorada do spa piscinas e centros de banho podem potencialmente aumentar a formação de DBP's cancerígenos. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo que investiga o papel dos medicamentos fitoterápicos na formação de THM, essa informação pode explicar as vias de exposição adicionais de THMs em atividades relacionadas com a água (FAKOUR, LO, 2018).

Portanto, o objetivo do estudo FAKOUR, LO (2018) é fornecer uma melhor compreensão do efeito das infusões de spa de ervas e sacos de banho de chá sobre a ocorrência e formação de THM's em águas termais de ervas simuladas, usadas como medicamentos fitoterápicos, incluindo gengibre (*Zingiberofcinale*), ginseng asiático

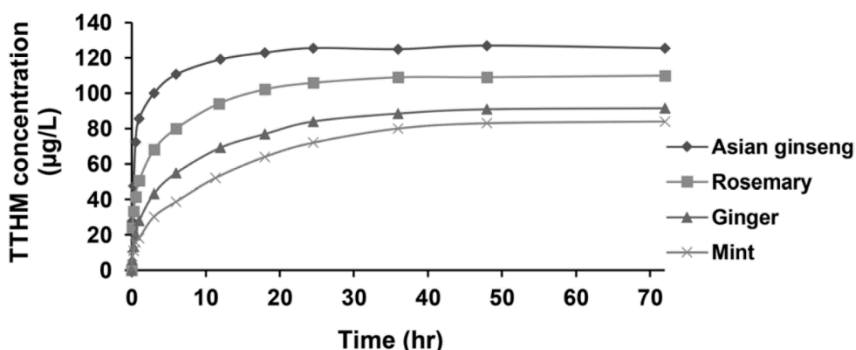
(*Panaxginseng*), hortelã (*Menthaspicata*), e alecrim (*Rosmarinusofcinalis*), foram aplicados para simular condições reais de spa com ervas (Quadro 26) (FAKOUR, LO, 2018).

A Figura 7 apresenta os níveis da formação do TTHM em função do tempo de reação com uma dosagem de CRL de 3 mg/L, proveniente da cloração com NaClO, para diferentes amostras de ervas em spa de ervas.

QUADRO 26- Efeito da dose de NaClO utilizado no processo de cloração, a concentração de massa das ervas aplicadas sobre os níveis de TTHM (µg/L).

ERVA	Concentração da erva (%)	Dosagem de NaClO (mg/L)		
		0,5	1,5	3
Ginger	2	52 ± 2.61	69 ± 3.10	85 ± 4.33
	10	59 ± 2.34	79 ± 5.23	91 ± 4.52
Ginseng	2	83 ± 3.42	98 ± 7.68	115 ± 6.27
	10	75 ± 2.51	112 ± 8.91	125 ± 7.43
Mint	2	49 ± 1.92	65 ± 5.37	76 ± 5.08
	10	51 ± 3.16	68 ± 4.29	79 ± 5.95
Rosemary	2	64 ± 4.20	97 ± 7.46	101 ± 7.86
	10	79 ± 5.32	102 ± 8.83	110 ± 8.47

Fonte: FAKOUR, LO, 2018.



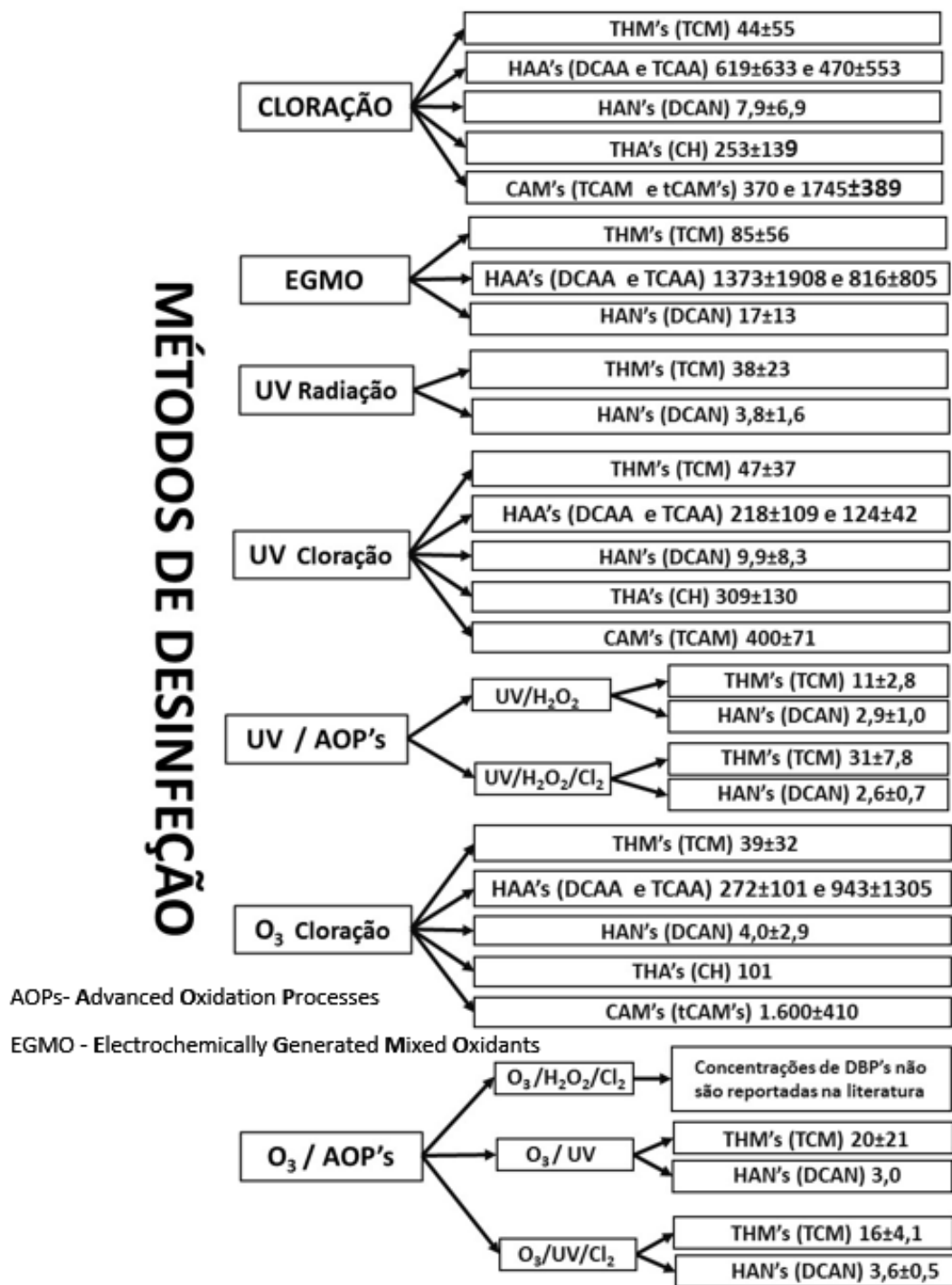
Fonte: FAKOUR, LO, 2018.

FIGURA 7- Formação do TTHM em função do tempo de reação com uma dosagem de CRL de 3 mg/L, proveniente da cloração com NaClO, para diferentes amostras de ervas em spa.

Com base na pesquisa de ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a, os resultados dos métodos de desinfecção apresentam as correspondentes concentrações de alguns DBP's na água da piscina estão resumidas na Figura 8. Este artigo apresenta uma comparação abrangente e crítica de 10 métodos de desinfecção da água da piscina: cloração, oxidantes mistos gerados eletroquimicamente (EGMO), irradiação ultravioleta (UV), UV/Cl₂, UV/peróxido de hidrogênio (H₂O₂), UV/H₂O₂/Cl₂, ozônio (O₃)/Cl₂, O₃/H₂O₂/Cl₂, O₃/UV e O₃/UV/Cl₂ para a formação, controle e eliminação de subprodutos de desinfecção potencialmente tóxicos (DBPs): trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAA's),

haloacetonitrilas (HAN's), trihaloacetaldéidos (THA's) e cloraminas (CAM's). A comparação estatística é realizada utilizando dados de 32 piscinas acumuladas dos estudos revisados (ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a).

Na pesquisa de LARA, RAMÍREZ, CASTRILLÓN, PEÑUELA (2020), altas concentrações de THMs e HAAs foram detectadas nas piscinas públicas selecionadas no estudo, mas não foi detectada a presença de HP's (halophenols) nas piscinas. As coletas foram realizadas por meio de amostragem pontual em piscinas de seis estabelecimentos públicos. Um desses estabelecimentos (B) ocupa 17 hectares, com várias piscinas, instalações para a prática de diferentes disciplinas atléticas e uma ciclovia. Outro é o complexo aquático de Medellín (C), com uma admissão mensal de cerca de 45.000 pessoas, dentre elas, os nadadores altamente competitivos de Medellín. Em cada piscina, foram realizadas quatro sessões de monitoramento: nos momentos de grande afluxo de banhistas, em épocas de baixo fluxo de banhistas, em um dia chuvoso e em um dia ensolarado. Amostragem durante os períodos de alto e baixo fluxo de banhistas foi programado de acordo com a temporada de férias ou fins de semana. Os resultados são apresentados no Quadro 27.



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

FIGURA 8- Resultados de métodos de desinfecção e as correspondentes concentrações de alguns DBP's na água da piscina.

QUADRO 27- Resultados de Trihalometanos (THM's) e ácido acético halogenados (HAA'S) em piscinas de natação públicas (4 tempos de monitoramentos: M1, M2, M3, M4)

Local	Piscina	Código	THM's (µg/L)			
			M1	M2	M3	M4
A	A	P1	1691	1591	ND	158
	B	P2	1453	1504	603	255
B	Ondas	P3	638	609	317	83
	Infantil	P4	495	1553	110	152
	Múltipla	P5	1115	1214	497	264
	Escorregador	P6	110	1000	73	18
C	Olimpica	P7	106	145	40	49
	Salto ornamental	P8	501	753	53	65
	Natação para bebês	P9	3389	4461	248	417
	Natação para adultos	P10	322	886	6	23
	Natação para crianças	P11	105	439	167	55
D	Adultos	P12	48	595	464	24
E	Adultos	P13	72	161	27	67
F	Semi-olímpica	P4	956	2094	ND	94
	Corredeiras	P15	71	333	ND	13
Local	Piscina	Código	HAA's (µg/L)			
			M1	M2	M3	M4
A	A	P1	956	ND	1352	505
	B	P2	903	638	717	505
B	Ondas	P3	776	357	703	450
	Infantil	P4	1495	1412	1984	985
	Múltipla	P5	991	385	3023	865
	Escorregador	P6	513	401	273	187
C	Olimpica	P7	636	371	621	310
	Salto ornamental	P8	589	354	701	512
	Natação para bebês	P9	2332	1828	3065	696
	Natação para adultos	P10	1170	590	1050	407
	Natação para crianças	P11	903	474	985	567
D	Adultos	P12	299	212	348	310
E	Adultos	P13	354	238	553	629
F	Semi-olímpica	P4	1531	757	ND	1480
	Corredeiras	P15	485	385	ND	545

M1: um dia chuvoso; **M2:** um dia quando havia muitos usuários na piscina;
M3: um dia em que havia poucos usuários na piscina; **M4:** um dia ensolarado.

Fonte: LARA, RAMÍREZ, CASTRILLÓN, PEÑUELA, 2020.

O estudo KARIMI (2020) foi realizado em 10 locais de natação, piscinas localizadas em Teerã, Irã. Foram coletadas doze amostras por cada piscina no verão de 2016. As amostras foram coletadas na piscina na profundidade de água cerca de 15–30 cm usando garrafa de 1 L. Anterior a amostragem, o tiosulfato de sódio foi adicionado a cada garrafa para extinguir qualquer resíduo de cloro. Todas as amostras coletadas foram armazenadas a 4°C e testado dentro de 5 dias. As cinco piscinas (A – E) foram desinfetadas com cloro (Cl₂), três piscinas (F – H) desinfetadas com ozônio/cloro (O₃/Cl₂) e duas piscinas (I – J) desinfetadas com radiação UV seguida de cloro (UV/Cl₂) (Quadro 28).

QUADRO 28- Concentrações médias de subgrupos de compostos de THMs e HAAs em cada piscina.

Piscinas	THMs (µg/L)				
	TCM	BDCM	DBCm	TBM	TTHM's
A	225,5	234	15,5	12,6	487,6
B	343,5	189	12	68	612,5
C	320,5	220,5	18,5	45	604,5
D	140,7	348	15,5	38,5	542,7
E	202,5	80	110	133,5	526,0
F	292	268	90	45	695,0
G	393,5	80	33	38,5	545,0
H	143	189	45	95	472,0
I	95,5	85,5	15	89,5	285,5
J	312	214,5	95	93	714,5
Média	246,9	190,9	45,0	65,9	548,5

Piscinas	HAAs (µg/L)					
	TCAA	DCAA	MCAA	MBAA	DBAA	HAA5
A	110	175,5	220,5	95,5	26,5	628
B	339	263	128,5	65,5	60,9	856,9
C	950	800	356,5	95,5	45,5	2247,5
D	379,5	242,5	105,5	66,5	28,5	822,5
E	352,5	265	106	58,5	35,5	817,5
F	358,5	202	127	87,5	30,5	805,5
G	316	270	235	55,6	55,5	932,1
H	180	147,36	187,5	28,5	28,5	571,86
I	285	255	186,5	95	66,5	888
J	238,5	300	195	75,5	70,5	879,5
Média	350,9	292,0	184,8	72,4	44,8	944,9

Fonte: KARIMI, 2020.

Com finalidade de encerrar esse assunto apresento a seguir informações publicadas pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000) o que mostra que esse tema é uma preocupação há pelo menos 20 anos.

As estimativas de exposições orais (ingestão e absorção) são baseadas em valores assumidos para ingerir águas de piscina no curso de natação, bem como uma suposição de 50-100% de absorção do produto químico após ingestão. Segundo BEECH (1980) com base em uma estimativa não publicada por DATTA (1979), assumiu que uma criança mais velha colocava na boca e esguichava 5 mL de água a cada respiração enquanto nadava e 1% seria engolido. Foi assumido que ocorreria 1000 respirações por hora ao nadar e até 0,5 litro de água seria ingerido como um extremo por crianças enquanto brincar e mergulhar. Um valor de ingestão de ponto médio de 225 mL por sessão de natação de 1 hora é assumida nestas diretrizes para nadadores competitivos (WHO, 2000).

Os Quadros 29, 30, 31 e 32 apresentam resultados de pesquisas apresentadas no documento da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000).

QUADRO 29- Comparação das concentrações de trihalometanos no sangue de nadadores após 1 h da prática de natação, na água da piscina e no ar ambiente das piscinas interna e externa.

	Concentração (média, faixa de valores)	
	Piscina interna (indoor)	Piscina externa (outdoor)
Sangue de nadadores (µg/L)	0,48 (0,23–0,88)	0,11 (<0,06–0,21)
Água da piscina (µg/L)	19,6 (4,5–45,8)	73,1 (3,2–146)
Ar 20 cm acima da superfície da água (µg/m ³)	93,6 (23,9–179,9)	8,2 (2,1–13,9)
Ar 150 cm acima da superfície da água (µg/m ³)	61,6 (13,4–147,1)	2,5 (<0,7–4,7)

Fonte: WHO, 2000.

QUADRO 30- Concentração de THM's no plasma de 127 nadadores.

THM	Nº resultados positivos/Nº de amostras	Concentração média de THM's (µg/L)	Faixa da concentração de THM (µg/L)
TCM (clorofórmio)	127/127	1,06	0,1-3,0
BDCM	25/127	0,14	<0,1-0,3
DBCM	17/127	0,1	<0,1-0,1

TCM– Triclorometanos // BDCM – Bromodichlorometano // DBCM - Dibromoclorometano

Fonte: AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, et al., 1993; AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, 1995; WHO, 2000.

QUADRO 31- Níveis médios de clorofórmio, BDCM e DBCM no ar alveolar em nadadores

THM	Nº resultados positivos/Nº de amostras	Concentração média de THM's (µg/L)	Faixa da concentração de THM (µg/L)
TCM (clorofórmio)	163/163	94	14-132
BDCM	163/163	94	1-42
DBCM	25/163	12,6	2-28

Fonte: AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, et al., 1993; AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, 1995; WHO, 2000.

Os níveis médios de clorofórmio no ar alveolar em nadadores são cerca de dois terços das concentrações de clorofórmio no ar ambiental da piscina, para os níveis médios de BDCM e DBCM, quando detectados no ar alveolar, foram semelhantes aos níveis de ar da piscina ambiental (AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, TARTONI, et al., 1993; AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, 1995; WHO, 2000).

QUADRO 32- Comparação dos níveis de trihalometano no ar ambiente e no ar alveolar em nadadores antes da chegada à piscina, durante e depois de nadar de 5 nadadores profissionais.

THM	Níveis de THM's em vários tempos de monitoramento				
	A	B	C	D	E
Clorofórmio					
Ar ambiente	20,7 ± 5,3	91,7 ± 15,4	169,7 ± 26,8	20,0 ± 8,4	19,2 ± 8,8
Ar alveolar	9,3 ± 3,1	29,4 ± 13,3	76,5 ± 18,6	26,4 ± 4,9	19,1 ± 2,5
BDCM					
Ar ambiente	n.q.	10,5 ± 3,1	20,0 ± 4,1	n.q.	n.q.
Ar alveolar	n.q.	2,7 ± 1,2	6,5 ± 1,3	2,7 ± 1,1	1,9 ± 1,1
DBCM					
Ar ambiente	n.q.	5,2 ± 1,5	11,4 ± 2,1	n.q.	n.q.
Ar alveolar	n.q.	0,8 ± 0,8	1,4 ± 0,9	0,3 ± 0,2	0,20 ± 0,1
Bromofórmio					
Ar ambiente	n.q.	0,2	0,2	0,2	n.q.
Ar alveolar	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.

OBS.: 5 nadadores profissionais (3 do sexo masculino e 2 do sexo feminino) foram monitorados:

- i) Antes de chegar à piscina; ii) Após 1 hora de descanso à beira da piscina antes de nadar;
 - iii) Após um mergulho de 1 hora; iv) 1 hora após o término da natação;
 - v) 1,5 h após a parada da natação. Etapas iv e v ocorreram após a saída da área da piscina.
- nq= não quantificado.

Fonte: AGGAZZOTTI, FANTUZZI, RIGHI, PREDIERI, 1998; WHO, 2000.

Para avaliação da ingestão, supõe-se que a concentração de clorofórmio na água seja de 980 µg/L (LAHL, BÄTJER, DUSZELN, et al., 1981) para o nível mais alto de exposição, 198 µg/L para uma moderada exposição (corresponde a concentração média mais alta, da pesquisa de LAHL, BÄTJER, DUSZELN, et al., 1981) e 64 µg/L para a baixa exposição (WHO, 2000). Usando essas concentrações, como referência de absorção diária obteve-se os dados indicados no Quadro 33.

QUADRO 33- Valores para a ingestão, inalação, absorção térmica diária de clorofórmio em condições de exposição com taxa baixa, moderada e o pior caso em piscinas de ambientes fechados.

Local	Ingestão		Inalação		Dérmica		Total (µg/ Kg massa)	
	µg	% do total	µg	% do total	µg	% do total	µg	
Piscina de criança								
Baixa	16	13	13	11	92	76	121	12
Moderada	50	14	16	5	285	81	351	35
Pior Caso (Worst-case)	490	24	103	5	1.411	70	2.004	200
Piscina de adulto								
Baixa	2	1	26	13	166	86	194	3,2
Moderada	5	1	33	6	513	93	551	9,2
Pior caso	49	2	206	7	2.540	91	2.795	47
Piscina de competição								
Baixa	29	3	156	18	664	78	849	14
Moderada	89	4	195	8	2.053	88	2.337	39
Pior caso	882	7	1.236	10	10.161	83	12.279	205
Assistente // Salva vidas								
Baixa	0	0	132	100	0	0	132	2,2
Moderada	0	0	144	100	0	0	144	2,4
Pior caso	0	0	1.088	100	0	0	1.088	18

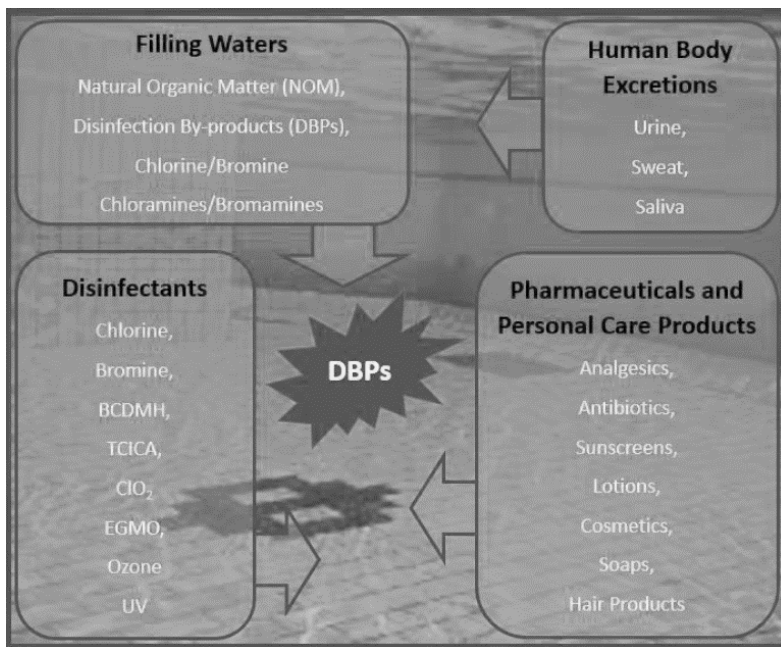
Fonte: BEECH, 1980; MAIA, 2012; LAHL, BÄTJER, DUSZELN, et al., 1981; WHO, 2000.

3.4- Fatores que influenciam a formação de subprodutos da desinfecção

Os fatores que influenciam/afetam a formação de DBP's são (Adaptado WU, 2015; Adaptado MACEDO, 1997, 2019; Adaptado YANG, CHEN, SHE, CAO, et al., 2018; TEO, COLEMAN, KHAN, 2015):

- a- O efeito do tipo e do nível de concentração dos precursores [Matéria orgânica natural (NOM), fluidos corporais (BFAs - Body Fluid Analogs; Organic loading/batherload), produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PPCPs - Pharmaceuticals and Personal Care Products)]
- b- O pH
- c- O tipo de derivado clorado inorgânico ou orgânico
- d- O efeito da concentração de brometo
- e- A temperatura da água
- f- O tempo de contato
- g- A dosagem da substância química responsável pela desinfecção
- h- O processo de pré-oxidação de matéria orgânica na água da piscina

A Figura 9 apresenta uma imagem que relaciona a formação dos DBP's com os seus precursores.



Fonte: CARTER, LINGE, HEITZ (2015) apud CARTER, JOLL, 2017.

FIGURA 9- Fontes dos subprodutos da desinfecção (DBP's), desinfetantes em piscinas e spas.

3.4.1- Precusores da formação de DBP's

3.4.1.1- Matéria orgânica natural (NOM)

A NOM em SPWs (Swimming Pool Waters) vêm principalmente de fonte ou água de reposição (normalmente DWs - Drinking Waters). As substâncias húmicas (ou seja, ácidos húmicos e fúlvicos) são responsáveis pela maior fração de NOM (52–70%). Outras substâncias hidrofílicas (por exemplo, ácidos transfílicos - TPHA, proteínas, aminoácidos e carboidratos) representam 20–40% (YANG, CHEN, SHE, CAO, et al., 2018).

Está comprovado que a NOM possui um alto potencial para a formação de DBPs (por exemplo, THMs, HAAs, HANs e HNMs) durante a cloração (KANAN, KARANFIL, 2011; WHO, 2011, 2017; YANG, SCHMALZ, ZHOU, ZWIENER, et al., 2016).

A maior parte do carbono orgânico presente em ambientes aquáticos naturais está na forma de substâncias húmicas (SH), as quais são encontradas em solos, solos turfosos, sedimentos e águas naturais. As SH são substâncias de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molar, estrutura complexa e indefinida, e são formadas pela degradação química e biológica de resíduos de vegetais e de animais e da atividade de síntese de microrganismos. A pesquisa revelou que os ácidos húmicos reagem mais ativamente com derivados clorados e produzem mais 97% de TCM por unidade de carbono orgânico total (COT) que os ácidos fúlvicos - o que mostra a

importância dos ácidos húmicos na produção do trihalometano mais importante, que é o TCM (MACEDO, 2017).

As águas de piscinas que estão próximas às áreas verdes, principalmente na zona rural, com certeza possuem mais NOM, logo tem a probabilidade de formar os DBP's em maiores concentrações.

3.4.1.2- Fluidos corporais (BFAs - Body Fluid Analogs; Organic loading/batherload)

Uma das maneiras de minimizar a presença de DBP's é a limitação da geração de carga orgânica, por exemplo, **respeitar a carga de banhistas**, fazer campanha educativa para os banhistas tomarem um bom banho antes de entrar em piscinas e não urinar enquanto nadam (TEO, COLEMAN, KHAN, 2015; LARA, RAMÍREZ, CASTRILLÓN, PEÑUELA, 2020).

Os DBP's são indesejáveis do ponto de vista da saúde, porque alguns são irritantes, enquanto outros podem ser cancerígenos. A redução de poluentes antropogênicos levará a uma redução nos DBP's.

Os fluidos corporais humanos são liberados dos nadadores durante as atividades na piscina, onde urina e suor são duas fontes principais de contaminantes (LAMONT BRADFORD, 2014). A pesquisa de JUDD, BLACK (2000) revelou que a condição real da piscina é aproximadamente de 200 mL de suor e 50 mL de urina por cadam^3 de água. A liberação de urina e o suor nas piscinas foi estimado em um intervalo de 25-77,5 e 200-1000 mL/banhista, respectivamente (DE LAAT, FENG, FREYFER, DOSSIER-BERNE, 2011; WHO, 2006). Níveis semelhantes de urina e liberação de suor de nadadores foram relatados em outros estudos da literatura, ou seja, 54,7-117 e 823-1760 mL/banhista por WENG, BLATCHLEY III (2011) e 20-80 e 100-1000 mL/banhista por FLORENTIN, HAUTEMANIERE, HARTEMANN, (2011). A liberação de suor é muito maior do que a liberação de urina, especialmente durante exercícios intensivos em piscinas operadas a temperaturas mais altas (KEUTEN, PETERS, DAANEN, et al., 2014). A taxa média de liberação de suor é de 0,04-0,91 $\text{L/m}^2/\text{h}$ conforme resumido por Keuten de publicações anteriores e 0,1-0,8 $\text{L/m}^2/\text{h}$ conforme obtido de seu próprio laboratório e experimentos no local (KEUTEN, PETERS, DAANEN, et al., 2014).

O suor liberado durante os experimentos OS (On-Site experiments) e LTS (Laboratory Time-Series experiments) foi muito semelhante. A taxa de suor encontrada foi de 0,1-0,2 $\text{L/m}^2/\text{h}$ em temperaturas da água abaixo de 29°C e aumentou linearmente com o aumento da temperatura da água para 0,8 $\text{L/m}^2/\text{h}$ a 35°C. A contínua liberação antropogênica de poluentes (CAPR – Continual Anthropogenic Pollutant Release) não consiste apenas em suor, ou, partículas (principalmente fragmentos de pele e cabelo) e microrganismos, mas, também a liberação de sebo (lipídios da pele) deve ser considerada. A liberação da maioria dos componentes pode ser explicada pela composição do suor. A liberação média durante 30 min de exercício é 250 mg/banhista de carbono orgânico não eliminável (NPOC), 77,3 mg/banhista de nitrogênio total (TN), 37,1 mg/banhista de uréia e 10,1 mg/banhista de amônio. A liberação de NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) não pode ser explicada pela composição do suor e é muito provavelmente resultado da liberação de sebo. A liberação média de outros componentes foi $1,31 \times 10^9$ partículas/banhista (2-50 μm), 5,2 μg /banhista trifosfato de adenosina intracelular (cATP) e $9,3 \times 10^6$ contagem de células intactas/banhista (iCC). A temperatura da água da piscina

foi o principal parâmetro para conter o CAPR. O estudo mostrou que uma quantidade significativa do total de poluentes antropogênicos liberados é devido ao comportamento anti-higiênico dos banhistas (KEUTEN, PETERS, DAANEN, et al., 2014).

O Quadro 34 mostra as receitas utilizadas na preparação das soluções estoque BFA's utilizadas nos experimentos da pesquisa de KANAN, KARANFIL (2011).

QUADRO 34- Propostas de pesquisas diferentes para de fluidos corporais análogos (BFAs - Body FluidAnalgos)

BFA(G) (GOERES, PALYS, SANDEL, GEIGER, 2004)		BFA(J) (JUDD, BULLOCK, 2003)		BFA(B) (BORGSMANN- STRAHSEN, 2003)	
Ingrediente	mg/L	Ingrediente	mg/L	Ingrediente	mg/L
Uréia	62,6	Uréia	14.800	Uréia	23.000
Creatina	4,3	Creatina	1.800	Creatina	1.250
Ácido úrico	1,5	Ácido úrico	490	Ácido glutâmico	300
Ácido láctico	3,3	Ácido cítrico	640	Ácido aspártico	830
Albumina	9,7	Histidina	1.210	Glicina	450
Ácido <i>Glicurônico</i>	1,2	Ácido hipúrico	1.710	Histidina	200
Cloreto de amônio	7,0	Cloreto de amônio	2.000	Lisina	75
Cloreto de sódio	22,1	Fosfato de sódio	4.300		
Sulfato de sódio	35,3				
Bicarbonato de sódio	6,7				
Fosfato de potássio	11,4				
Sulfato de potássio	10,1				

Fonte: KANAN, KARANFIL, 2011.

Como informação complementar, o Quadro 35 mostra a quantidade de organismos excretados por 1g de fezes, o tempo de sobrevivência no meio aquoso e a dose infectante relacionada a doenças de veiculação hídrica, demonstrando a importância do processo de desinfecção em águas de piscinas em função da ingestão durante as atividades de natação.

O Quadro 36 apresenta a concentração dos compostos nitrogenados e valores da porcentagem do nitrogênio no suor e na urina.

QUADRO 35- Quantidade de organismos excretados por g de fezes, tempo de sobrevivência no meio aquoso e a dose infectantes relacionadas às doenças de veiculação hídrica.

Organismos	Principais doenças	Quantidade excretada por indivíduo infectado /g /fezes	Máxima sobrevivência na água (dias)	Dose infectante ^a
<i>Escherichia coli</i>	Gastroenterite	10 ⁸	90	10 ² -10 ⁹
<i>Salmonella typhi</i>	Febre tifóide	10 ⁶	-	-
<i>Vibrio cholerae</i>	Cólera	10 ⁶	30	10 ⁸
<i>Salmonella</i>	Salmonelose	10 ⁶	60-90	10 ⁶ -10 ⁷
<i>Cryptosporidium</i>	Criptosporidiose	10 ²	-	1-30 ^c
<i>Entamoebahistolytica</i>	Disenteria amebiana	10 ⁷	25	10-100
<i>Giardia lamblia</i>	Giardíase	10 ⁵	25	1-10
<i>Adenovirus</i> (31 tipos)	Doenças respiratórias	10 ⁶	-	-
<i>Endorovirus</i> (71 tipos) (pólio, echo, coxsackie)	Gastroenterite, anomalias no coração, meningite, etc.	10 ⁷	90	1-72
Hepatite A	Hepatite infecciosa	10 ⁶	5-27	1-10
Rotavírus	Gastroenterite	10 ⁶	5-27	1-10
<i>Ascaris lumbricóides</i> ^b	Ascariíase	10-10 ⁴	365	2-5
<i>Taenia solium</i> (solitária)	Cisticercose	10 ³	270	1
<i>Shistosoma mansoni</i>	Esquistossomose	-	-	-

a– Dose infectante que provoca sintomas clínicos em 50% dos indivíduos testados.

b- Modo de infecção: ingestão de ovos infectados, em água ou solo contaminado por fezes humanas ou ingestão de produtos crus contaminados.

c- Variável com o estado de saúde do indivíduo.

OBS: Organizado por Dias (2001), adaptado de Geldreich (1978), Kowal (1982) e Pros (1987) apud Craun (1996) e USEPA (1999).

Fonte: DANIEL, BRANDÃO, GUIMARÃES, et al., 2001.

QUADRO 36- Concentração dos compostos nitrogenados e valores da percentagem de nitrogênio no suor e na urina.

Compostos de nitrogênio	SUOR		URINA		Por nadadores intervalo de contribuição (mg)
	Valor Médio (mg/L)	Percentagem do Total de Nitrogênio (%)	Valor Médio (mg/L)	Percentagem do Total de Nitrogênio (%)	
Uréia	680	68	10.240	84	320–840
Amônia	180	18	560	5	30–60
Aminoácidos	45	5	280	2	15–50
Creatinina	7	1	640	5	10–25
Outros compostos	80	8	500	4	20–45
Total Nitrogênio	992	100	12.220	100	400–1.000

Fonte: Adaptado JANDIK (1977) apud WHO, 2000, 2006; ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018; FLORENTIN, HAUTEMANIERE, HARTEMANN, 2011.

3.4.1.3- Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's -Produtos Farmacêuticos e produtos de Higiene Pessoal) (Pharmaceuticals and Personal Care Products)

Além dos comumente discutidos NOM e BFA é muito importante ressaltar os PPCP's (Produtos Farmacêuticos e produtos de Higiene Pessoal), como loções, cosméticos, protetores solares, perfumes, sabonete, detergentes para roupas, shampoos, gel de cabelo, fármacos (KANAN, KARANFIL, 2011; ZWIENER, RICHARDSON, DE MARINI, et al., 2007; TEO, COLEMAN, KHAN, 2015), além dos resíduos lançados por nadadores podem ser os precursores potenciais de clorados e DBP's oxidados ou nitrogenados (BALMER, BUSER, MULLER, POIGER, 2005; YANG, CHEN, SHE, et al., 2018).

A introdução de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PPCPs) no meio ambiente podem ser parcialmente atribuídos a descargas de dejetos humanos, que é também relevante em configurações de piscina. Poucas ou nenhuma informação existe para abordar este problema na literatura. Portanto, experimentos foram conduzidos para examinar a presença e comportamento de PPCP's em piscinas. Entre 32 PPCP's passíveis de análise por método disponível, encontrou-se N,N-dietil-m-toluamida (DEET), cafeína e tri (2-cloroetil)-fosfato (TCEP) que foram encontrados em mensuráveis concentrações de amostras de água da piscina. Os resultados da pesquisa de WENG, SUN, BEM, HUANG, et al. (2014) sugerem o potencial de acúmulo de compostos de PPCP aplicados topicamente em piscinas. **O DEET é um ingrediente ativo comumente utilizado em produtos repelentes de insetos comerciais.**

A pesquisa de SUPPES, HUANG, LEE, BROCKMAN (2017) avaliou a água da piscina e as amostras de água de reposição (enchimento), foram coletadas em 31 piscinas no leste de Minnesota e oeste de Wisconsin, de março a julho de 2015 e analisado 24 PPCP's. Identificou a presença do antidepressivo fluoxetina em 26% das piscinas e 0% da água de enchimento indica que os nadadores introduzem produtos farmacêuticos. O **retardador de chama tris(2-carboxietil) fosfina (TCEP)** estava presente em 65% das amostras, o mais frequentemente encontrado, sugerindo que o TCEP é introduzido pelas superfícies corporais ou roupas de banho.

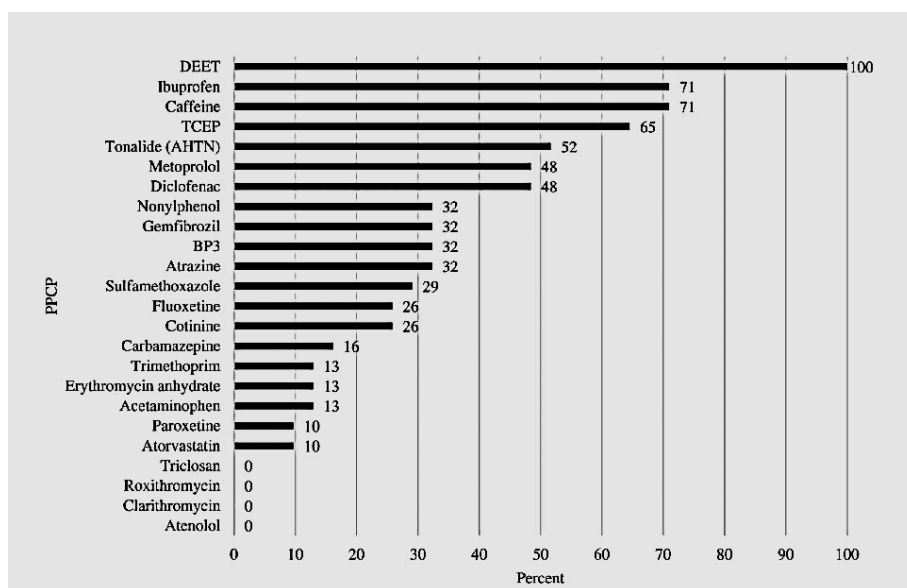
O DEET estava em 100% das amostras, ibuprofeno (gripes e resfriados) em 71%, cafeína em 71% das águas das piscinas avaliadas.

O protetor solar é amplamente utilizado no verão, quando as atividades na piscina são maiores. Visa prevenir danos à pele sob radiação solar via alguns ingredientes ativos comumente usados, por exemplo, 4-metilbenzilidina cânfora (YANG, CHEN, SHE, et al., 2018).

A pesquisa de EKOWATI, BUTTIGLIERI, FERRERO, et al. (2016) forneceu uma revisão abrangente de 14 filtros UV em piscinas e spas e descobriram que 4-metilbenzilideno cânfora e 1H-benzotriazol tinham a maior concentração de 69,3 ng/L e a maior frequência de ocorrência de 59%, respectivamente. O trabalho de ZWIENER, RICHARDSON, DE MARINI, et al. (2007) identificou 5 ingredientes ativos de filtros solares, o 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, etilhexilmetoxicinamato, 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenil-2-propenoato, 2-fenil-1H-benzimidazol-5-ácido sulfônico, e 4-metilbenzilideno cânfora, com suas concentrações totais variando de um dígito a dezenas de µg/L em ambientes externos das piscinas. A maior carga de banhistas na piscina infantil explica uma maior concentração de protetor solar do que na piscina para adultos. A 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona produziu consideravelmente TOX (orgânico

total halogenetos) e THM após cloração. A irradiação solar de um protetor solar agente, isto é, ácido octil-dimetil-p-aminobenzoico, demonstrou sua fotólise principalmente por desalquilação e hidroxilação. Além dos produtos de foto transformação de octil-dimetil-p-aminobenzoico ácido detectado nas águas do mar, a identificação de alguns intermediários clorados em SPWs clorados demonstram seu potencial papel na formação de DBP (YANG, CHEN, SHE, et al., 2018)

A Figura 10 ilustra a frequência de PPCP's detectados em 31 amostras de água de piscina. O DEET, ibuprofeno, cafeína e TCEP foram detectados com mais frequência. Dos 24 PPCP's neste estudo, 20 estavam presentes na água da piscina pelo menos uma vez. Os quatro PPCP's não presentes em nenhuma amostra de água da piscina foram atenolol, claritromicina, roxitromicina e triclosan. Os PPCP's também estavam presentes na água de reposição. O atenolol, claritromicina e roxitromicina não estavam presentes na água de enchimento. Com exceção do triclosan, que foi detectado com 4% de frequência na água de reposição, cada PPCP presente na água de enchimento também estava presente na água da piscina. Apenas um PPCP presente na piscina, não estava na água de enchimento, era fluoxetina. A **fluoxetina (tratamento da depressão) estava presente em 26% das piscinas** e 0% na água de enchimento. O **ibuprofeno (anti-inflamatório)** é encontrado em **71% das piscinas**. A frequência de **TCEP (retardador de chama)** na água em 65% das piscinas era aproximadamente quatro vezes mais que em água de enchimento. O **DEET (em repelente de insetos)** em 100% das águas de piscinas (SUPPES, HUANG, LEE, BROCKMAN, 2017).



Fonte: SUPPES, HUANG, LEE, BROCKMAN, 2017.

FIGURA 10- Gráfico com a percentual de frequência de PPCP's detectados em 31 amostras de águas de piscina.

Os parabens, também conhecidos como ésteres p-hidroxibenzoicos, são uma classe de compostos mais comumente usados como conservantes antimicrobianos na

produção de PCP's (TERASAKI, MAKINO, TATARAZAKO, 2009; TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

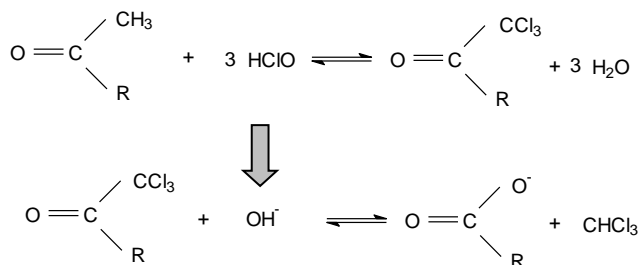
Os parabenos frequentemente usados incluem metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, benzilparabeno, isobutilparabeno e isopropilparabeno. Devido a sua presença como um ingrediente chave em muitos PCPs e o alto uso diário, parabenos são constantemente liberados no ambiente aquático. Conseqüentemente, mais subprodutos halogenados de parabenos podem estar presentes em piscinas, pois as piscinas têm concentrações de cloro mais altas do que água potável. Os parabenos são usados regularmente em cosméticos e loções e, portanto, têm potencial para serem introduzidos por banhistas (TERASAKI, MAKINO, TATARAZAKO, 2009; TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

O composto original, benzilparabeno, foi detectado em níveis de até 28 ng / L e isopropilparabeno (iPrP), um subproduto diclorado foi detectado em níveis de até 25 ng / L em piscinas (TERASAKI, MAKINO, 2008). O subproduto clorado do metilparabeno também foi detectado em concentrações abaixo de 10 ng/L. Este estudo mostra que a formação de subprodutos de PCP's ocorrem nas águas de piscinas, o que exige mais pesquisas para investigar se há efeitos adversos desses subprodutos em humanos por meio da exposição ao nadar (TERASAKI, MAKINO, TATARAZAKO, 2009; TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

A pesquisa de KUHLLICH, GÖSTL, TEICHERT, et al. (2011) investigou as reações do cloro com os dois almíscaros policíclicos 6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametilretalina (AHTN) e 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4, 6,6,7,8,8-hexametilciclopentag-2-benzopirano (HHCB), amplamente utilizado como fragrâncias em cosméticos. A cloração AHTN gerou dois novos DBPs clorados (MANASFI, COULOMB, BOUDENNE, 2017).

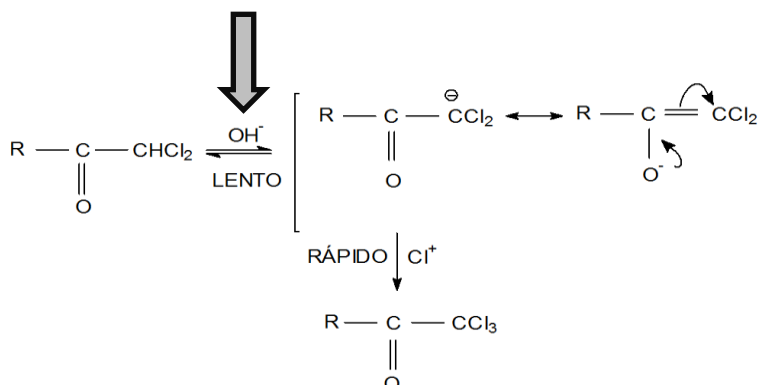
3.4.2-pH

O mecanismo de formação de subprodutos da cloração (DBP's) tem como um dos requisitos a presença de **OH⁻ no meio aquoso**, logo os derivados clorados que liberam o grupo OH⁻ no meio aquoso irão formar mais subprodutos da cloração, em função da reação clássica "halofórmica" ser catalisada por uma base. Como exemplo, veja as equações a seguir representadas nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15.



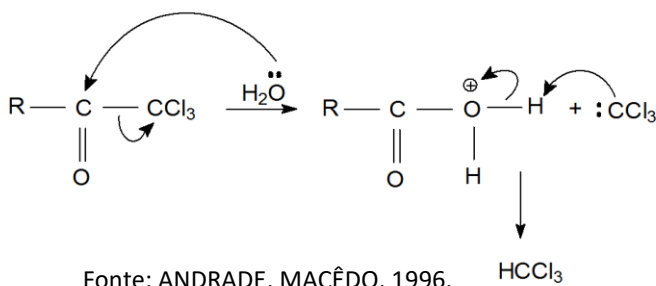
Fonte: MEYER, 1994.

FIGURA 11- Formação de THM, a partir da reação de HClO com ácidos fúlvicos e húmicos, segundo VAN BREMEM (1984) apud MEYER, 1994.



Fonte: ANDRADE, MACÊDO, 1996.

FIGURA 14- Proposta do mecanismo de formação do triclorado, partindo do composto monoclorado.



Fonte: ANDRADE, MACÊDO, 1996.

FIGURA 15- Proposta do mecanismo de formação do triclorometano, partindo do composto triclorado.

Na Figura 16 é mostrado o mecanismo sugerido para explicar a formação de THM proposto por ROOK (1977) apud BORGES (2003).

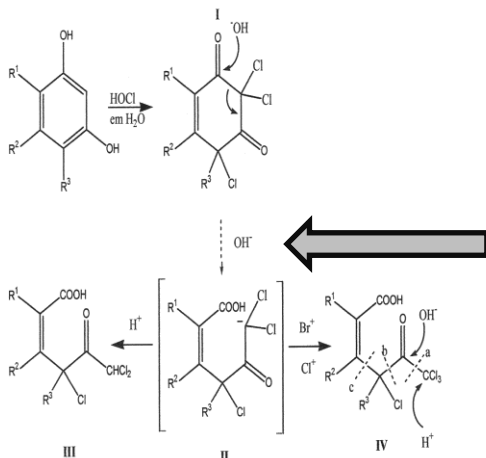


FIGURA 16- Mecanismo de formação de subprodutos da desinfecção com cloro segundo proposta de ROOK (1974).

também é responsável pelo maior nível de HAA's em pH mais alto (TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

Devido à instabilidade de HAN's, hidrólise de HAN's pode produzir os HAA's correspondentes e hidrolisar os ácidos carboxílicos correspondentes e liberar THM's em processo. Também foi relatado que **a genotoxicidade da água da piscina aumentou para pH inferior a 6,7**, possivelmente devido aos níveis mais elevados de HAN's em pH mais baixo (HANSEN, ALBRECHTSEN, ANDERSEN, 2013). Na pesquisa HANSEN, WILLACH, MOSBAEK, et al. (2011) indicou-se que **os HAN's contribuíram exclusivamente para a genotoxicidade da água da piscina**. Descobertas semelhantes foram relatadas onde água de piscina sintética foi usada para estudar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais na natação piscinas (KANAN, 2010). A formação de THM's, HAA's e HNM's (halonitrometanos) testados em níveis de pH de 6,0, 7,0 e 8,0 aumentaram com o aumento do pH. O THM e formações de HAA foram reduzidas para cerca de 40-60% quando o pH foi reduzido para 6,0 em comparação com o pH a 8,0. Um aumento de 30% na formação de HNM foi relatado em pH 8,0 em comparação com pH 6,0 (TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

Outros estudos relatam que o **valor de pH <7,0** que está abaixo o valor de pH recomendado na faixa de 7,2-7,8 sendo ideal de 7,4-7,6 (WHO, 2006), **o nível de HAA's é muito alto** (PARINET, TABARIES, COULOMB, et al., 2012; SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013; WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014; ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018). A formação de TCAM diminui com o aumento do pH da água da piscina (HANSEN; WILLACH, ANTONIOU, et al., 2012; SCHMALZ, FRIMMEL, ZWIENER, 2011; ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018). A maior concentração de TCAM, foi de 3.615 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, foi detectada em um pH valor de 6,0 e diminuiu continuamente com o aumento valor do pH, alcançou valor de 241 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a um valor de pH de 8,0 (HANSEN; WILLACH, ANTONIOU, et al., 2012).

Uma faixa de pH ideal para a formação de subprodutos em piscinas foi identificada em pH 7,0-7,2 (HANSEN, ALBRECHTSEN, ANDERSEN, 2013). Na faixa mais ampla de pH (pH 6,8-7,5), o efeito na formação do subproduto foi insignificante. As piscinas nunca devem ser mantidas em pH inferior a 7(6,8-6,9) pois a formação de haloacetanitrilos e tricloramina aumenta significativamente abaixo deste valor. Na presença da ureia SCHMALZ, FRIMMEL, ZWIENER (2011) encontraram aumento de tricloraminas formação em pH 7,1 (76%) em comparação com pH 7,7 (24%).

O Gráfico 1 mostra de modo inequívoco que a faixa de pH água da piscina/spa não deve ser menor ou igual a 7, pois aumenta o fator de genotoxicidade dos DPB's.

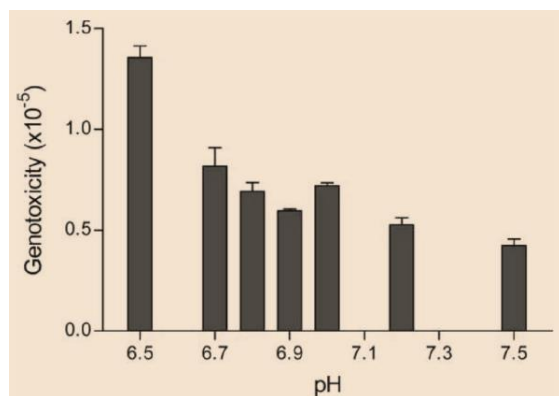


Gráfico 1- Genotoxicidade estimada da solução de BFA clorada em $6,5 \geq \text{pH} \leq 7,5$.

Fonte: HANSEN, ALBRECHTSEN, ANDERSEN, 2013.

3.4.3-Tipo de derivado clorado inorgânico ou orgânico

A primeira pesquisa que **comparou derivados clorados orgânicos e inorgânicos** quanto a formação de DBP's foi a Tese de Doutorado de MACEDO (1997), que demonstrou de forma inequívoca que nas mesmas condições de experimento **os derivados clorados orgânicos formam menos DBP's**, Quadros 37, 38.

QUADRO 37- Concentrações de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA e IA **após processo de desinfecção da água da ETA com HPCS** na pré e pós-cloração e também valores obtidos para TCM e BDCM em soluções de DCIS (7 a 210 mg/L) preparadas com água da IA originária da ETA após processo de desinfecção da água com HPCS na pré e pós-cloração.

Pré-Cloração												
Repetição	Triclorometano (µg.L ⁻¹)			Bromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)			Dibromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)			Tribromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ETA	145,24	46,72	131,84	8,24	8,90	11,64	nd	nd	nd	nd	nd	nd
IA	344,48	87,08	197,08	9,77	11,28	13,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SS (mg CRT.L ⁻¹)												
7	365,64	101,56	220,24	11,88	11,47	10,88	nd	nd	nd	nd	nd	nd
70	400,84	94,64	178,80	9,59	11,95	12,82	nd	nd	nd	nd	nd	nd
140	356,64	94,64	179,72	traços	10,99	12,83	nd	nd	nd	nd	nd	nd
210	307,20	123,32	177,92	11,52	12,01	11,71	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pós-Cloração												
Repetição	Triclorometano (µg.L ⁻¹)			Bromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)			Dibromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)			Tribromodiolclorometano (µg.L ⁻¹)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ETA	49,44	50,84	46,64	4,97	6,95	11,18	nd	nd	nd	nd	nd	nd
IA	77,56	68,76	49,64	8,82	8,06	9,19	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SS (mg CRT.L ⁻¹)												
7	75,72	66,92	46,24	17,71	11,92	18,42	nd	nd	nd	nd	nd	nd
70	69,52	64,88	48,28	nd	8,99	19,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd
140	59,72	59,76	45,88	nd	17,16	32,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
210	81,12	64,80	47,20	nd	11,31	13,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd - não detectado
 ETA = Estação de tratamento de água.
 IA = Indústria de alimentos –
 Panificadora.
 HPCS = Hipoclorito de sódio.
 DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.
 SS = Solução sanificante.

Fonte: MACEDO, 1997.

QUADRO 38- Concentrações de TCM e BDCM em águas coletadas na ETA e IA após processo de desinfecção da água da ETA com DCIS na pós-cloração e valores obtidos para TCM e BDCM em soluções de DCIS (7 a 210 mg/L) preparadas com água da IA originária da ETA após processo de desinfecção da água com DCIS na pós-cloração.

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

ETA = Estação de tratamento de água.

IA = Indústria de alimentos – Panificadora.

DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

SS = Solução sanitizante.

Fonte: MACEDO, 1997

A pesquisa FELDSTEIN, RICKABAUGH, MILTNER (1984) 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%, com a redução da razão molar e o aumento do pH, ambos promovendo maiores resíduos de cloro residual livre. Um modelo foi empregado para diferenciar entre cloro livre e isocianuratos clorados. A razão 7,5:1 em água enriquecida com brometo, a formação de THM foi reduzida apenas 9% e a formação de espécies de THM bromadas foi favorecida; o aumento da razão molar favoreceu o aumento da formação de bromofórmio, ressaltou-se que os dados podem ser explicados,

em parte, pela reação halofórmica clássica. Indica ainda FELDSTEIN, RICKABAUGH, MILTNER (1984), há 36 anos, que ácido cianúrico provavelmente é pouco promissor para o controle do THM no tratamento de água potável.

3.4.3.1- Justificativas para menor formação de DBP's pelos derivados clorados orgânicos.

O primeiro fator levado em consideração para redução formação de DBP's é o pH. Veja no Quadro 39, o valor do pH da solução a 1% dos principais derivados clorados.

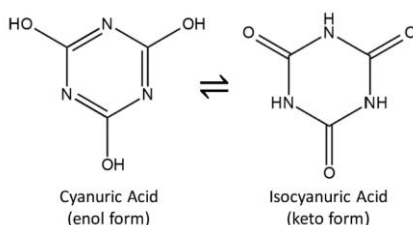
Como já apresentado, o mecanismo de formação de subprodutos da cloração (DBP's) tem como um dos requisitos a presença de **OH⁻ no meio aquoso**, logo os derivados clorados que liberam o grupo OH⁻ no meio aquoso irão formar mais subprodutos da cloração, em função da reação clássica “halofórmica” ser catalisada por uma base.

QUADRO 39- Valor do pH da solução a 1% dos derivados clorados.

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: DYCHDALA, 1977, 2001; ANDRADE, MACEDO, 1996; MACEDO, 2019.

O outro fator é a presença da tautomeria (tipo de isomeria), já apresentada, que dá uma estabilidade à estrutura química em função de estar sempre alternando em duas estruturas (enol e ceto).



Essa estabilidade é comprovada também pela pesquisa de FERNANDES (2009), que indica que a cinética de hidrólise do NaClO é mais rápida do que a do DCIS, com meias-vidas de 0,02 e <0,24 s, respectivamente. Em resumo, para liberar o HClO, o NaClO é mais rápido 12 vezes.

O motivo da existência dessa estabilidade é função de que a tautomeria altera para o ácido cianúrico (H₃Cy - C₃H₃N₃O₃) e seus subprodutos cianúricos a absorvidade molar ($\epsilon - L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) (ou coeficiente de extinção) para valores abaixo de 230 nm.

O Quadro 40 apresenta os comprimentos de onda (λ) da luz ultravioleta do sol onde existe o máximo de absorção pelas substâncias geradas na hidrólise de derivados clorados.

Em piscinas ao ar livre, o cloro livre consiste em ácido hipocloroso (HClO) e íon hipoclorito (ClO⁻) que absorvem luz, no máximo, na faixa 235 a 292 nm (SILVERMAN,

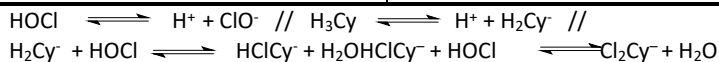
GORDON, 1980; FURMAN, MARGERUM, 1998; WOJTOWICZ, 2004). Como os comprimentos de onda que atingem a superfície da terra são maiores do que, aproximadamente, 280 nm (ZAYAT, GARCIA-PAREJO, LEVY, 2007), ClO⁻ é sensível à luz solar, levando à perda de cloro livre (WAHMAN, 2018).

O ácido cianúrico (H₃Cy - C₃H₃N₃O₃) tem sua absorvidade molar (ε - L.mol⁻¹.cm⁻¹) (ou coeficiente de extinção) reduzida em função do aumento do comprimento de onda (196 nm - ε = 1830; 200 nm - ε = 950; 205 nm - ε = 325; 210 nm - ε = 155; 215 nm - ε = 95) e seus produtos de dissociação e cianúricos clorados exibem valores máximos de absorvância inferiores a 230 nm e, portanto, não são tão impactados pela luz solar (O'BRIEN, MORRIS, BUTLER, 1974).

A adição de brometo a água da piscina resultará em uma redução drástica no efeito estabilizador do ácido cianúrico (WOJTOWICZ, 2001).

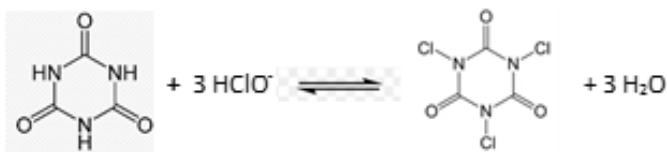
QUADRO 40- Comprimentos de onda (λ) da luz ultravioleta do sol onde existe o máximo de absorção pelas substâncias geradas na hidrólise de derivados clorados.

Substância química	Comprimentos de onda (λ) de máxima absorção (nm)
Ácido hipocloroso (HOCl)	235
Íon hipoclorito (ClO ⁻)	290
Íon Dicloroisocianurato (Cl ₂ Cy)	215
Íon Monochlorisocyanurato (HCiCy)	220



Fonte: WOJTOWICZ, 2004; WAHMAN, 2018.

O hipoclorito sofre fotólise rápida na presença de luz UV (λ = 290 a 350 nm) da luz solar, cerca de 90% do cloro consumido pelas piscinas ao ar livre é perdido devido à fotólise (LA MATTER, 2020). A seguir apresenta-se algumas reações e mecanismos envolvendo ácido isocianúrico.



Ácido isocianúrico

ácido tricloroisocianúrico

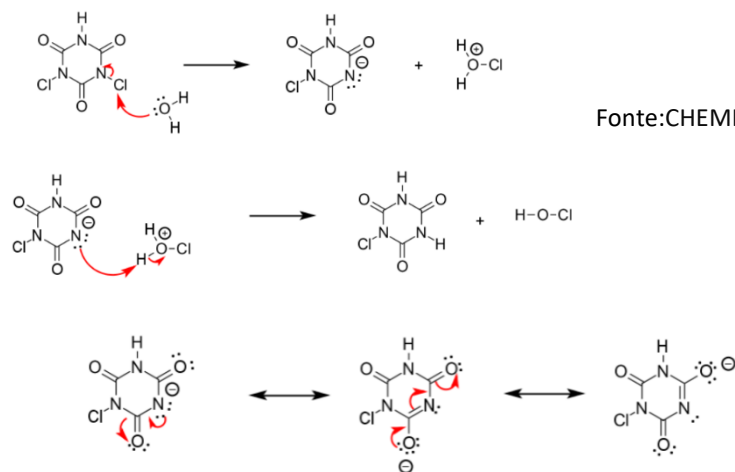
Fonte: ASKINS, 2013.



Ácido isocianúrico

ácido dicloroisocianúrico

Fonte: LA MATTER, 2020.



Fonte: CHEMISTRY, 2013.

3.4.3.2- Outras pesquisas de épocas e pesquisadores diferentes que confirmam a menor formação de DBP'S pelos derivados clorados orgânicos indicadas por FELDSTEIN, RICKABAUGH, MILTNER (1984) e MACEDO (1997).

A seguir será apresentado algumas pesquisas de épocas e autores diferentes, em ordem cronológica, que confirmam a **afirmação de MACEDO (1997) que os derivados clorados orgânicos formam níveis menores de DBP's que os derivados clorados inorgânicos.**

Algumas informações sobre a pesquisa de FELDSTEIN, RICKABAUGH, MILTNER (1984): (i) usou água diretamente filtrada do Rio Ohio, (ii) monitorou apenas a formação de THM e (iii) dosou a água com 13 mg de Cl₂/L de FreeCl (CRL) e utilizou dosagens de 0, 2, 100, 175 ou 350 mg/L de H₃Cy (ácido cianúrico). Não investigou a formação de HAA (ácidos haloacéticos) e usou apenas uma dose de H₃Cy representativa indicada para água potável à época (2 mg/L de H₃Cy), visto que as outras doses de H₃Cy foram de uma a duas ordens de magnitude maiores do que as concentrações previstas na água potável. Para a dose de 2 mg H₃Cy/L relatou uma redução de 7% na formação de THM, que é semelhante à observada no estudo de retenção atual ao usar dicloro versus FreeCl apenas em 24 dias. Não investigou se a formação de THM era resultado de cianuratos clorados ou FreeCl reagindo com NOM. Em vez disso, eles presumiram que, com base na química de equilíbrio rápido e conhecida, a formação de THM era resultado de uma reação direta do FreeCl presente e que o FreeCl foi liberado rapidamente por meio da hidrólise de cianurato clorado (WAHMAN, ALEXANDER, DUGAN, 2019).

A pesquisa realizada por TROLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002), com o título: *“Trihalometanos em água tratada, após cloração com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa, sistema Purge And Trap”*, **concluiu:** *“os valores obtidos apresentaram boa repetibilidade de resultados de trihalometanos nas duplicatas das amostras, sendo obtida maior formação destes com os desinfetantes hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio”*. Os dados obtidos na pesquisa estão apresentados no Quadro 39.

Ressalta-se que no trabalho de TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002) com relação a formação de THM's, o gás cloro apesar de ser um oxidante enérgico, na sua hidrólise libera HCl, que dificulta a formação de THM's. Os resultados da pesquisa realizada por TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002), apresentada no Quadro 41, mostram que nas mesmas condições do experimento o cloro gás e o dicloroisocianurato de sódio formam níveis semelhantes de THM, em torno de 34 a 37,6% menores se comparados com o hipoclorito de sódio.

QUADRO 41- Concentrações de clorofórmio, alcançadas no processo de desinfecção com os derivados clorados: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dicloroisocianurato de sódio e cloro gás (média de 2 repetições), em água com elevado teor de matéria orgânica. Tempo de contato de 3 horas.

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

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

Na pesquisa de PASCHOALATO, DI BERNADO, FERREIRA, SOARES, LATANZE, et al. (2003) utilizou-se dosagens de 10 mg CRL/L e 20 mg CRL/L acima da demanda inicial e muito acima dos valores normalmente utilizados para avaliar a observação do potencial de formação de subprodutos. O Quadro 42 mostra os resultados obtidos na formação de clorofórmio (THM) (µg/L) quando da utilização do ácido tricloroisocianúrico – ATIC e mesmo apesar das condições especiais do experimento, com alto teor de matéria orgânica, ocorre uma baixa concentração de THM's.

QUADRO 42- 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 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.

Afirma PASCHOALATO, DI BERNADO, FERREIRA, SOARES, LATANZE, et al. (2003) na conclusão que na utilização do ácido tricloroisocianúrico – ATIC e KMnO₄: “**Não houve**

formação significativa de trihalometanos com uso de permanganato de potássio, tendo resultado valores inferiores a 5 µg/L para todas amostras analisadas”.

Os Pesquisadores *Thomas Clasen e Paul Edmondson* do **Department of Infectious and Tropical Diseases, da London School of Hygiene & Tropical Medicine**, Keppel St., London publicam no final de 2006 o trabalho "*Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodiumhypochlorite for the routine treatment of drinking water at the householdlevel*" (CLASEN, EDMONDSON, 2006) no principal periódico mundial da área de Higiene e saúde ambiental o "*International Journal of Hygiene and Environmental Health*". O referido artigo propõe a troca do hipoclorito de sódio pelo dicloroisocianurato de sódio e tem como referências bibliográficas a pesquisa realizada na Tese de Doutorado do Prof. Jorge Macedo (MACEDO, 1997) e o artigo publicado em 2002 (MACEDO, BARRA, 2002), "*Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção água potável e para desinfecção de indústrias*" no Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental em 2002, neste artigo os autores ressaltam a importância do diclorisocianurato de sódio em substituição ao hipoclorito de sódio.

Outra pesquisa que tem como referência os derivados clorados orgânicos é "*Disinfection By-Product Formation and Mitigation Strategies in Point-of-Use Chlorination with Sodium Dichloroisocyanurate in Tanzania*" (LANTAGNE, CARDINALI, BLOUNT, 2010) que indica como referência MACÊDO, ANDRADE, CHAVES, et al (2002) cujo título é Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentos, que ressalta a baixa formação de THM's pelos derivados clorado orgânicos.

Outra comprovação dessa baixa oxidação de matéria orgânica pelos derivados clorados orgânicos, que implica na menor formação de THM's, se comparados com os clorados inorgânicos se confirma pela 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 4 vezes menor quando comparada com a formação de TTHM's pelos derivados clorados inorgânicos (Quadro 43).

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

QUADRO 43- Concentração de TTHM (Total de Trihalometanos) em 4 piscinas com utilizando diferentes derivados clorados.

Piscina	Volume (m³)	Temperatura (°C)	pH	Nº usuários /dia	CRL (mg Cl ₂ /L)	Ácido cianúrico (mg/L)	Derivado clorado	TTHM (µg/L) (VALOR _{MIN} -VALOR _{MAX}) (Média Geométrica)
1	470	28,6-29	7,3-7,8	150-200	0,29-1,12	40-75	Ca(ClO) ₂	37,3-129,01 77,33 (GM)
2	476,3	23,2-24,5	6,9-7,3	220-240	0,81-2,59	<20	NaClO	45,4-59,90 51,96 (GM)
3	700	29-30	6,9	250-300	0,8-1,5	20	DCIS	20,17-43,88 33,74 (GM)
4	400	29-30	7,5	200	1,5-1,8	25	DCIS e NaClO	15,53-18,09 16,70 (GM)

Fonte: Adaptado APREA, BANCHI, LUNGHINI, et al., 2010; Adaptado BELEZA, 2014.

A pesquisa de ALBANO (2014), dissertação com o título “*Utilização de ácido tricloroisocianúrico (ATCI) na desinfecção de efluente sanitário de lagoa facultativa: Avaliação da formação de Trialometanos (TAMs)*” comprova de modo inequívoco a baixa formação de THM’s quando da utilização de derivado clorado orgânico.

O Quadro 44 apresenta a média dos resultados dos 5 testes realizados para avaliação da formação de TAM’s no processo de desinfecção do efluente da lagoa facultativa, amostras do efluente da lagoa facultativa de Itirapuã, situada no município de Itirapuã – SP, com ácido tricloroisocianúrico.

QUADRO 44- Formação de TAMs no teste de desinfecção do efluente da lagoa facultativa, com **ácido tricloroisocianúrico**, média dos resultados.

Teste	CHCl ₃ (µg.L ⁻¹)	CHBrCl ₂ (µg.L ⁻¹)	CHBr ₂ Cl (µg.L ⁻¹)	CHBr ₃ (µg.L ⁻¹)	TAMs (µg.L ⁻¹)	CRT (mg.L ⁻¹)
1	1,4333	0,0167	0,000	0,0333	1,4833	1,9733
2	1,5514	0,0143	0,000	0,0071	1,5371	2,87
3	1,6556	0,0333	0,000	0,0111	1,7000	4,03
4	1,4417	0,0333	0,000	0,0167	1,4417	1,38
5	1,7631	0,0154	0,000	0,0077	1,7862	4,21

Fonte: Adaptado de ALBANO, 2014.

O produto clorado 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, BARRA (2003) apud ALBANO (2014). A reduzida formação de TAMs, sempre menor que 3,0 µg/L, que ocorreu no efluente tratado da lagoa facultativa de Itirapuã, pode ser atribuída à presença de elevadas concentrações de amônia, mas, é necessária uma pesquisa com um derivado clorado inorgânico nas mesmas condições para avaliar a formação de TAMs e se essa influência também ocorre.

A reduzida formação de TAMs, sempre menor que 3,0 µg/L, segundo ALBANO (2014) coincide com os resultados de dois trabalhos, em nível de “Doutorado”, de SILVA (2008) e SUNDEFELD (2012), são pesquisas realizadas em condições semelhantes e concorda com o observado por MACEDO, BARRA (2003) que a probabilidade de formação de trialometanos é muito pequena ou nula no caso de cloração utilizando ATCI (ALBANO, 2014).

A seguir apresenta-se a transcrição “*ipsis litteris*” de partes da pesquisa de ALBANO (2014), dissertação com o título “*Utilização de ácido tricloroisocianúrico (ATCI) na desinfecção de efluente sanitário de lagoa facultativa: Avaliação da formação de Trialometanos (TAMs)*”:

Pág.26

“Segundo Macedo (2003), a probabilidade de formação de Trihalometanos com o uso dos derivados clorados de origem orgânica é muito pequena ou nula.” (grifo nosso)

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.” (grifo nosso)

Pág.82

“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 trihalometanos é muito pequena ou nula no caso de cloração utilizando ATCI.” (grifo nosso)

Pág.83

“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).” (grifo nosso)

A publicação de WAHMAN, ALEXANDER, DUGAN (2019), transcrita parte *“ipsis litteris”*, também indica uma relação com a presença de derivados clorados orgânicos e ácido cianúrico com a formação de DBP's.

Pág.4

“Regarding DBP formation, slowing TOTCl demand may delay DBP formation if one assumes that DBP formation would be proportional to TOTCl demand. The only study that has investigated DBP formation related to the use of dichlor or trichlor in drinking water was Feldstein et al. (1984). This group conducted a preliminary evaluation of trihalomethane formation when adding H₃Cy to FreeCl, but they used chemical doses representative of outdoor swimming pool conditions rather than those typically used for drinking water. In addition, haloacetic acid formation was not studied...” (grifo nosso)

Com relação à formação de DBP, desacelerar a demanda de TOTCl pode atrasar a formação de DBP se assumir que a formação de DBP seria proporcional à demanda de TOTCl. O único estudo que investigou a formação de DBP relacionada ao uso de dicloro ou tricloro na água potável foi Feldstein, et al. (1984). Este grupo conduziu uma avaliação preliminar da formação de trihalometano ao adicionar H₃Cy ao FreeCl (CRL), mas eles usaram doses químicas representativas das condições da piscina ao ar livre, em vez daquelas normalmente usadas para água potável. Além disso, a formação de ácido haloacético não foi estudada.

Pag.16

“For the surface water studied in this research, a benefit was seen with dichlor (24% reduction) or trichlor (18% reduction) over FreeCl for HAA5 formation, but little benefit was seen for THM4 formation. Also, THM4 and HAA5 concentrations were linearly correlated with FreeCl DPD measured demand, indicating that a more stable residual may delay THM4 or HAA5 formation. Future Research should expand to additional surface and groundwaters to evaluate whether these trends hold over a variety of Source waters, but the current results provide an essential first set of experiments under drinking water relevant conditions that directly compared FreeCl only, dichlor, and trichlor.” (grifo nosso)

Para as águas superficiais estudadas nesta pesquisa, foi observado um benefício com dicloro (redução de 24%) ou tricloro (redução de 18%) sobre o FreeCl para a formação de HAA5, mas pouco benefício foi observado para a formação de THM4. Além disso, as concentrações de THM4 e HAA5 foram linearmente correlacionadas com a demanda medida de FreeCl DPD, indicando que um resíduo mais estável pode atrasar a formação de THM4 ou HAA5. Pesquisas futuras devem se expandir para águas superficiais e subterrâneas adicionais para avaliar se essas tendências se mantêm em uma variedade de fontes de água, mas os resultados atuais fornecem um primeiro conjunto essencial de experimentos em condições relevantes de água potável que compararam diretamente apenas FreeCl, dicloro e tricloro.

No **“Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-Dourado (*Limnoperna fortunei*) no Brasil”** (BRASIL, 2018) (PEREIRA, TARGINO, OLIVEIRA, et al., 2018) em fls. 40 e/ou 79, é citado:

*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). (grifo nosso)*

As vantagens mais importantes de NaDCC (Dicloroisocianurato de sódio) em comparação com NaClO são: i) seu custo, ii) maior estabilidade, segurança e solubilidade, iii) manuseio mais fácil, iv) medição, v) transporte e armazenamento, vi) maior vida útil, vii) dosagem mais precisa e menor risco químico e menor probabilidade de formação de subprodutos [SHARAFI, PIRSAHEB, KHOSRAVI, DARGAHI, MORADI, SAVADPOUR, (2016), PISSOL, DE OLIVEIRA, ONIAZZO, VALDUGA, CANSIAN, (2013) apud SHARAFI, FAZLZADEH, PIRSAHEB, MORADI, M.; et al., 2017].

3.4.4- O efeito da concentração de brometo

A denominada **“piscina de água salgada”**, na verdade **são piscinas que utilizam um derivado clorado no processo de desinfecção**, o hipoclorito de sódio (NaClO), obtido através do processo de eletrólise. As águas dessas piscinas têm uma maior probabilidade de formação de subprodutos da cloração, em níveis mais altos quando comparada com as piscinas de “água doce”, função do maior poder oxidativo da matéria orgânica e da presença de íons brometos originários do sal (NaCl) utilizado no processo de eletrólise (MACEDO, 2019).

A primeira pesquisa a tratar do assunto foi de BEECH, DIAZ, ORDAZ, PALOMEQUE (1980) mostrou que os níveis de THM variaram de acordo com o tipo de piscina, e os valores encontrados foram os seguintes: i) **piscinas com água doce** a temperatura ambiente, 125 $\mu\text{g.L}^{-1}$ como valor médio e 430 $\mu\text{g.L}^{-1}$ como valor máximo; ii) **piscinas de água salgada**, 657 $\mu\text{g.L}^{-1}$ como valor médio e 1287 $\mu\text{g.L}^{-1}$ 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”, apresentam resultados da pesquisa realizada com a água de lastro do Navio Graneleiro Frotargetina, no Porto do Forno em Arraial do Cabo/RJ, utilizando o hipoclorito de sódio (NaClO) como derivado clorado no processo de desinfecção. 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 $\mu\text{g.L}^{-1}$, inviabilizando o seu uso em tratamentos de água, mesmo em baixas concentrações de matéria orgânica”.

Como já citado, o NaClO obtido por eletrólise da água salgada é muito mais puro se comparado com a solução aquosa de hipoclorito de sódio. O NaClO 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**, indicando que este sistema para obtenção do derivado clorado, além de eliminar os riscos da instalação se comparado ao cloro gás, pode reduzir a dosagem de cloro necessária, com conseqüente redução dos custos operacionais. Essa redução na quantidade de derivado clorado para o processo de oxidação comprova uma maior capacidade de transformar as matérias disponíveis em DBP’s das substâncias geradas pelo sistema EGMO (ou MOGOD, MIOX, MOS) (MACEDO, 2019).

Além disso, a pesquisa de KANAN, SELBES, KARANFIL (2015) comprova que o brometo, é levado pelo sal utilizado para eletrólise, causa um aumento maior na formação de THM’s do que HAA’s. A massa total da concentração de THM aumentou em 65-72%, 106-116% e 162-167% em águas de piscina sintéticas em concentrações de brometo de 100, 300 e 600 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, em comparação com a formação de THM nas águas de enchimento disponíveis. Esses resultados claramente demonstram que o uso de água com baixos níveis de brometo para encher piscinas como reposição de água é fundamental para reduzir a formação de DBP, especialmente THM’s. Assim, as impurezas de brometo devem ser minimizadas, se possível, ao gerar por eletrólise o cloro a partir de água salgada (EGMO). Além disso, o uso de água do mar ou água salgada como make-up ou enchimento de água deve ser evitado para reduzir a formação de DBP’s em piscinas (KANAN, SELBES, KARANFIL, 2015).

A pesquisa ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK (2018a) apresenta os resultados para a formação de DBP’s comparando os processos de desinfecção por derivados clorados na forma de substância química adicionada na água e pela geração de derivado clorado por eletrólise de água salgada, veja **Quadro 10**, nota-se que valores das concentrações de THM’s, HAA’s e HAN’s são maiores quando se utiliza o sistema EGMO. Outro exemplo da formação DBP’s pelo Sistema EGMO é a pesquisa de KANAN (2010), **Quadro 19**. No

Quadro 45 estão valores do potencial redox de alguns agentes oxidantes que constituem o mix de gases oxidantes.

QUADRO 45- Valores dos potenciais redox de várias espécies de oxidantes.

Agente oxidante - substância/radical	Potencial de redução
Radical Hidroxi (OH [*])	+2,86
Ozônio molecular (O ₃)	+2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	+1,76
Gás cloro (Cl ₂)	+1,36
Dióxido de cloro (ClO ₂)	+1,27

Fonte: MURUGANANDHAM, SURI, JAFARI, SILLANPÄÄ, et al., 2014, ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a; ARAÚJO, ANTONELLI, GAYDECZKA, et al., 2016.

3.4.5- A temperatura da água

Várias pesquisas revelaram que a temperatura mais elevada na água da piscina leva à geração de níveis mais elevados de THM's (KANAN, 2010; HANSEN, WILLACH, ANTONIOU, et al. 2012; SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013; HANG, ZHANG, GONG, XIAN, 2016) recomenda-se uma temperatura na faixa de 23-30°C.

O pesquisador KANAN (2010) mostrou que **a 40°C, o nível de THM's era duas vezes maior que o nível em 26°C**. Da mesma forma, no comparativo estudos de piscinas externas aquecidas e não aquecidas, o nível de THM's observado foi de até 200 µg.L⁻¹ em piscinas aquecidas, nas piscinas não aquecidas foi até 150 µg.L⁻¹ (SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013).

Análogo aos THM's, a formação de HAA's aumentou com o incremento da temperatura (KANAN, 2010; HANSEN, WILLACH, ANTONIOU, et al. 2012; SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013). Em estudos comparativos de piscinas exteriores aquecidas e não aquecidas, o nível de DCAA (ácido dicloroacético) na faixa de 800-1.200 µg.L⁻¹ foi observado em piscinas exteriores aquecidas em comparação com piscinas não aquecidas cujos níveis observados estavam na faixa de 250-1.260 µg.L⁻¹) (SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013).

A pesquisa de BORGES (2003) verificou a influência da variação da temperatura na formação de THM. As dosagens de cloro aplicadas às amostras variaram de 2,5 a 20 mg/L, com ajustes de temperaturas para 20 e 25°C. O estudo apresentou dados que indicaram acréscimos nas concentrações de THM formados quando aumentou a temperatura da água de 20 para 25 °C, veja Quadro 46.

Segundo ZARPELON, RODRIGUES (2002) **a cada 10°C de incremento na temperatura, a taxa de formação de TAM's (trihalometanos) duplica**, ou seja, o efeito da temperatura sobre a velocidade de reação de formação é tal que quanto maior a temperatura, maior é a taxa de reação (ANDREOLA, BERGAMASCO, GIMENES, et al., 2005; CESCO, 2007).

QUADRO 46- Valores de trihalometanos totais, para diferentes dosagens de CRL em diferentes temperaturas, obtidos no final dos sete dias a pH 7,0.

Temperatura	TTHM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	CRL ($\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	CRL ($\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	CRL ($\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	CRL ($\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	CRL ($\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
20°C	20	64	75	86	99
25°C	42	76	104	110	116

Fonte: BORGES, 2003.

3.4.6- O tempo de contato

A reação para formação dos DBP's em condições naturais não é instantânea. Esses compostos podem aparecer na água em menos de uma hora, mas às vezes surgem após dias. Isso ocorre porque vários fatores influenciam simultaneamente na velocidade, não sendo possível, portanto, prever o tempo de reação em função da complexidade das reações e da mistura de estruturas desconhecidas (MEYER, 1994; ZARPELON, RODRIGUES, 2002; MACEDO, 2004; CESCO, 2007; ALBANO, 2014). É aceito o princípio de que quanto maior o tempo de contato, maior será a probabilidade de formação dos THM's (SANTOS, 1988; SYMONS, STEVENS, CLARK, et al., 1981; JOHNSON, JENSEN, 1983; BORGES, 2003; DI BERNARDO, 1993). Várias pesquisas já citadas mostram que na ponta de uma rede, o nível de TTHM é maior que na saída da ETA.

O Quadro 47 apresenta resultados para as concentrações de TCM, BDCM e TTHM obtidos na pré e pós-cloração, com hipoclorito de sódio (HPCS), para pontos diferentes de amostragem ETA e IA. Ressaltando que em pontos diferentes de amostragem, **o ponto mais distante (IA)**, em função do maior tempo de contato do CRL com os precursores, ocorre uma maior formação dos subprodutos da cloração.

QUADRO 47- Resultados para as concentrações de TCM, BDCM e TTHM obtidos na pré e pós-cloração e para pontos de diferentes de amostragem, utilizando o HPCS.

LOCAL	PRÉ-CLORAÇÃO			PÓS-CLORAÇÃO		
	TCM ($\mu\text{g/L}$)	BDCM ($\mu\text{g/L}$)	TTHM ($\mu\text{g/L}$)	TCM ($\mu\text{g/L}$)	BDCM ($\mu\text{g/L}$)	TTHM ($\mu\text{g/L}$)
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

HPCS - Hipoclorito de sódio

TCM - Triclorometano BDCM - Bromodiodorometano TTHM - Total de trihalometanos

ETA - Estação de tratamento de água IA - Indústria de Alimentos

Fonte: MACEDO, 1997.

3.4.7- A dosagem da substância química responsável pela desinfecção

Quanto maior a concentração do agente de desinfecção, existindo a matéria precursora, maior a probabilidade de formar maiores concentrações de DBP's.

3.4.8- O processo de pré-oxidação de matéria orgânica na água da piscina

Quanto maior a concentração da matéria precursora no meio aquoso, maior a concentração de matéria orgânica, se é aplicada uma pré-oxidação, que na maioria das vezes usam concentrações mais altas do agente de desinfecção, maior a probabilidade de formação de DBP's.

A pesquisa de FERREIRA FILHO, SAKAGUT (2008) observou a existência de uma relação praticamente linear entre a formação de THMs e valores de demanda de cloro, sendo esta da ordem de 28 µg/L para cada 1 mg Cl₂/L de demanda de cloro, o que oferece uma alternativa para fins de gerenciamento das dosagens de cloro aplicados em processos de tratamento de água objetivando a minimização da formação de subprodutos da desinfecção.

3.5. Como evitar a formação de DPB's em águas de piscinas, spas.

1- Carga de banhistas

É necessário um **controle rígido sobre a carga de banhistas**, pois, sem nenhuma dúvida os frequentadores das piscinas são os maiores responsáveis pelo fornecimento de precursores de DBP's.

A leitura do **item 3.4.1- Precursores da formação de DBP's**, esclarece de modo inequívoco a importância do monitoramento da carga de banhistas em função da liberação antropogênica de poluentes (CAPR – Continual Anthropogenic Pollutant Release) através dos fluidos corporais (BFAs - Body Fluid Analogs; Organic loading/batherload), dos produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PPCPs - Pharmaceuticals and Personal Care Products).

2- Campanhas educacionais

É necessário um contínuo trabalho de informação através de campanha educacional para higiene de banhista – tomar uma ducha, fazer uso do lava-pés, para não urinar na piscina, para usar somente o protetor solar e/ou creme de cabelo de sua preferência, com moderação, não usar perfumes, etc...

3- O tratamento da água da piscina e a limpeza do entorno do tanque

Deve-se manter a água da piscina sempre limpa, evitar o acúmulo de matéria orgânica. Em piscinas de alta demanda, com grande carga de banhistas, a limpeza deve ser pelo menos duas vezes ao dia. No caso de piscinas em ambientes fechados, sistema de troca do ar interno.

4- O sistema de filtração eficiente

Deve-se manter sistema de filtração limpo, para piscinas de alta demanda é necessário um sistema eficiente, com meios filtrantes diferentes da areia (como carvão ativado, zeólitas, etc...).

5- Manter o pH na faixa ideal

É importante manter pH sempre na faixa ideal 7,4-7,6.

A formação de THM's aumentou com o aumento pH (TEO, COLEMAN, KHAN, 2015).

Outros estudos relatam que o **valor de pH <7,0** que está abaixo o valor de pH recomendado na faixa de 7,2-7,8 sendo ideal de 7,4-7,6 (WHO, 2006), **o nível de HAA's é muito alto** (PARINET, TABARIES, COULOMB, et al., 2012; SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013; WANG, LEAL, ZHANG, YANG, XIE, 2014; ILYAS, MASI, VAN DER HOEK, 2018).

6- Monitorar constantemente o CRL

Deve-se controlar durante o período de funcionamento o máximo de vezes possível o **nível de CRL**, a redução do valor preconizado **pode indicar** o aumento de matéria orgânica no meio aquoso, existe matéria orgânica em excesso na água. A redução do nível de CRL indica uma possível reação com a matéria orgânica no meio aquoso e pode estar formando DBP's.

O ideal é instalar um sistema para controlar o POR (Potencial de oxirredução), de forma automática, qualquer redução do nível de CRL, se emita um aviso para o responsável.

Indica no **item 3.4.6-** O tempo de contato, que a reação para formação dos DBP's em condições naturais **não é instantânea**. Esses compostos podem aparecer na água em menos de uma hora, mas às vezes surgem após dias, logo que o nível de CRL reduzir na piscina o operador inicia o processo de filtração da água, por um sistema de filtros independente com leitos filtrantes diferenciados da areia (como carvão ativado, zeólitas, etc...), pelo processo de adsorção é retirado da água os precursores e produtos intermediários da formação de DBP's.

O tempo mínimo de monitoramento do CRL para controlar a formação de DBP's é de 2 em 2 horas. Veja algumas referências bibliográficas que fazem a indicação.

Pág.80

Wetest the water chemically every 2 hours and the target levels for pH and disinfection are pH7.0 to 7.4 Free chlorine 0.5mg/l to 1.0mg/l. (grifo nosso) (PWTAG, 2019)

Pág.33

Parameter	Pool Frequency of testing during periods of use	Spa Frequency of testing during periods of use
Sanitizer	Every 2 hours	Every hour

Fonte: ANSI/APSP/ICC, 2019.

Pág.159

5.7.5 Water Quality Chemical Testing Frequency

Table 5.7.5: Water Testing Frequency Reference Chart

Chemical	Start-up	Manual Testing	Automated Controllers	Closing
Free Chlorine	Yes	2 hrs.	4 hrs.	Yes

Fonte: CDC, 2018.

PAGE 34 NSW Health Public Swimming Pool and Spa Pool Advisory Document

Table 5.6: Swimming pool and spa pool testing frequency

Test	Recommended Minimum Manual Testing Frequency (Mandatory Testing Frequency = *)	
Non-automatic continuous dosing / metering high risk(1) pools:		
Free chlorine / bromine	Prior to opening* and thence every two hours (or every one hour When bather loads exceed design capacity)	
Total / combined chlorine		

Fonte: NSW, 2013.

7- A dosagem de produtos químicos não pode ser generalizada

Não adicionar produtos químicos em excesso na água da piscina, **fazer dosagens o mais exatas possíveis**, seguir os princípios da “Piscinologia Contemporânea”. Manter na água uma concentração de ácido isocianúrico até um máximo 60 mg/L (60 ppm), existem pesquisas comprovando que a presença do ácido cianúrico pode contribuir para menor formação de DBP’s.

A importância de se controlar a formação de DBP’s é função da sua toxicidade, os níveis de DBP’s não são expressos em **mg/L (ppm – parte por milhão)** a unidade de expressão dos DBP’s é **µg/L (ppb – parte por bilhão)**. A unidade **µg/L (ppb)** é menor **1.000 vezes** que o **mg/L (ppm)**.

Apresenta-se novamente o Quadro 9, com as indicações das concentrações máximas permitidas para THM’s em águas de piscinas.

QUADRO 9- Concentrações Máximas Permitidas (MAC - Maximum Allowed Concentrations) de THMs na água da piscina em vários países europeus.

País	MAC (µg/L)	Comentários	Referências
Alemanha	20	THM’s -clorofórmio (CHCl ₃)	DIN, 2012
Suíça	30	THM’s – piscinas fechadas	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
Dinamarca	25 ou 50	THM’s – depende do tipo de piscina	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
Bélgica, Reino Unido, Filândia	100	THM’s - Clorofórmio	SIMARD, TARDIF, RODRIGUEZ, 2013
França	100 ou 20	THM’s	ANSES, 2012

Fonte: YANG, CHEN, SHE, et al., 2018; LINYAN, CHENE, SHEF, et al., 2018; DAIBER, DEMARINI, RAVURI, LIBERATORE, CUTHBERTSON, et al., 2016; LARA, RAMÍREZ, CASTRILLÓN, 2020


4- Constante de ionização do ácido cianúrico (Ka) e sua importância no volume de água ingerido para que uma pessoa seja intoxicada

Para se realizar os cálculos envolvendo, por exemplo, o volume de água ingerido e a sua relação com quantidade de ácido cianúrico ingerida quando da ingestão de água durante um dia depende do valor do Ka. Essa constante permite calcular o chamado “pKa”, que corresponde ao pH no qual 50% das moléculas do ácido estão ionizadas ou 50% das moléculas estão na forma não ionizadas (MACEDO, 2003, 2019).

Não existia um consenso sobre o valor da constante de ionização do ácido cianúrico em função da sua dependência do pH do meio aquoso e da temperatura.

O valor da constante de ionização do ácido cianúrico foi identificada há pouco tempo, para a faixa de 5 a 35°C por espectrometria, os dados foram disponibilizados, **em janeiro de 2019**, através de um documento de acesso público disponibilizados pela USEPA - United States Environmental Protection Agency, apesar dos valores terem sido publicados em 2018.

Ressalta-se que existiam outras publicações bem mais antigas, mas os valores indicados apresentavam diferenças e na maioria não indicavam a temperatura que o “Ka” foi determinado.



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.
 United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati,
 OH 45268

Temperatura (°C)	pKa ± 95% (Intervalo de confiança)	Ka
5	7,39 ± 0,019	4,0738027 x 10 ⁻⁸
10	7,28 ± 0,014	5,2480746 x 10 ⁻⁸
15	7,17 ± 0,011	6,7608297 x 10 ⁻⁸
20	7,07 ± 0,010	8,5113803 x 10 ⁻⁸
25	6,97 ± 0,012	1,0715193 x 10 ⁻⁷
25 ^a	6,94 ± 0,013 ^a	1,1481536 x 10 ⁻⁷
30	6,87 ± 0,015	1,3489628 x 10 ⁻⁷
35	6,78 ± 0,019	1,6596869 x 10 ⁻⁷


a - O'BRIEN; MORRIS; BUTLER, 1974. pKa = -log Ka

Fonte: Adaptado WAHMAN, 2018.


<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6223631/pdf/nihms-1508490.pdf>

A referência KORTUM, VOGEL, ANDRUSSOW (1960) indica um K₁ (Ka) para o ácido cianúrico de 1,66 x 10⁻⁷ que corresponde a um pKa igual a 6,77. Ressaltando que, a bibliografia não indica qual a temperatura de referência.


A referência ULAVAL (sd) indica os valores do pK₁, pK₂ e pK₃ de 6,88; 11,40 e 13,5 para o ácido cianúrico, respectivamente. Essa bibliografia, também, não indica qual a temperatura de referência. Os mesmos valores são indicados pela referência AQUAMER (2019).



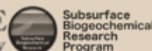
Mercury Aqueous Speciation Database



THE UNIVERSITY OF TENNESSEE
KNOXVILLE



OAK RIDGE
National Laboratory



Subsurface Biogeochemical Research Program

Experimental data for molecule 70

Basic Information <https://aquamer.ornl.gov/expdata/cpd/id/70/>

MolID	PubChemID	Name	PhrName	Formula	Mol Weight (g/mol)	Charge	CAS	InChIKey	SMILES	IUPAC Name
70	7956	Cyanuric acid		C3H3N3O3	129.075	0	108-80-5	ZFSLODLOARCGLH-UHFFFAOYSA-N	C1(=O)NC(=O)NC(=O)N1	1,3,5-triazinane-2,4,6-trione

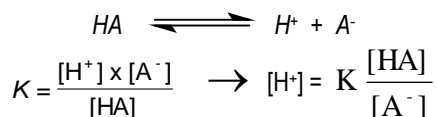
pK_a

MolID	Name	Species	pK _a	T (°C)	Ionic Strength (M)	Electrolyte	Ref. for pK _a	Δ _r H° (kcal/mol)	Δ _r S° (kcal/mol)	Δ _r G° (kcal/mol)	Ref. for Thermal Dynamics Data
70	Cyanuric acid	H3L	6.88	nan		None	17CRC0525				None
70	Cyanuric acid	H2L	11.4	nan		None	17CRC0525				None
70	Cyanuric acid	HL	13.5	nan		None	17CRC0525				None

Fonte: AQUAMER, 2019.

A manutenção do pH num sistema ao qual se adiciona ácido ou base se deve a ação-tampão de um equilíbrio ácido-base. Vamos considerar, por exemplo, uma solução que contém moléculas de um ácido teórico “HA”, uma solução deste ácido vai conter moléculas HA, íons H⁺ e A⁻ (MACEDO, 2003, 2019).

A **Equação de Henderson-Hasselbalch** é que relaciona matematicamente o “pH” de uma solução tampão, o logaritmo negativo da constante de acidez, representada por “pK_a” e as concentrações da forma ácida e da sua ou base conjugada. O principal equilíbrio nesta solução pode ser escrito da seguinte maneira (MACEDO, 2003, 2019):



Aplicando logaritmo e multiplicando por -1, tem-se:

$$-\log[H^+] = -\log K - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Em determinada solução [HA] = [A⁻] a concentração [HA] / [A⁻] é igual a 1 e o log 1 é igual a zero. O pH será igual a -log K, chamado no caso de um ácido, de pK_A.

$$pK_a = -\text{Log } K_a \rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

Exemplos:

- a) pKa = 7,39 → 7,39 = -Log Ka → Ka = 10^{-7,39} = 4,0738027 x 10⁻⁸
- b) pKa = 7,28 → 7,28 = -Log Ka → Ka = 10^{-7,28} = 5,2480746 x 10⁻⁸
- c) pKa = 7,17 → 7,17 = -Log Ka → Ka = 10^{-7,17} = 6,7608297 x 10⁻⁸
- d) pKa = 7,07 → 7,07 = -Log Ka → Ka = 10^{-7,07} = 8,5113803 x 10⁻⁸
- e) pKa = 6,97 → 6,97 = -Log Ka → Ka = 10^{-6,97} = 1,0715193 x 10⁻⁷
- f) pKa = 6,94 → 6,94 = -Log Ka → Ka = 10^{-6,94} = 1,1481536 x 10⁻⁷
- g) pKa = 6,87 → 6,87 = -Log Ka → Ka = 10^{-6,87} = 1,3489628 x 10⁻⁷
- h) pKa = 6,78 → 6,78 = -Log Ka → Ka = 10^{-6,78} = 1,6596869 x 10⁻⁷

4.1- Exemplos de cálculos de volumes de água a serem ingeridos para que ocorra uma intoxicação em função da constante de ionização (Ka) e do pKa da solução de ácido cianúrico

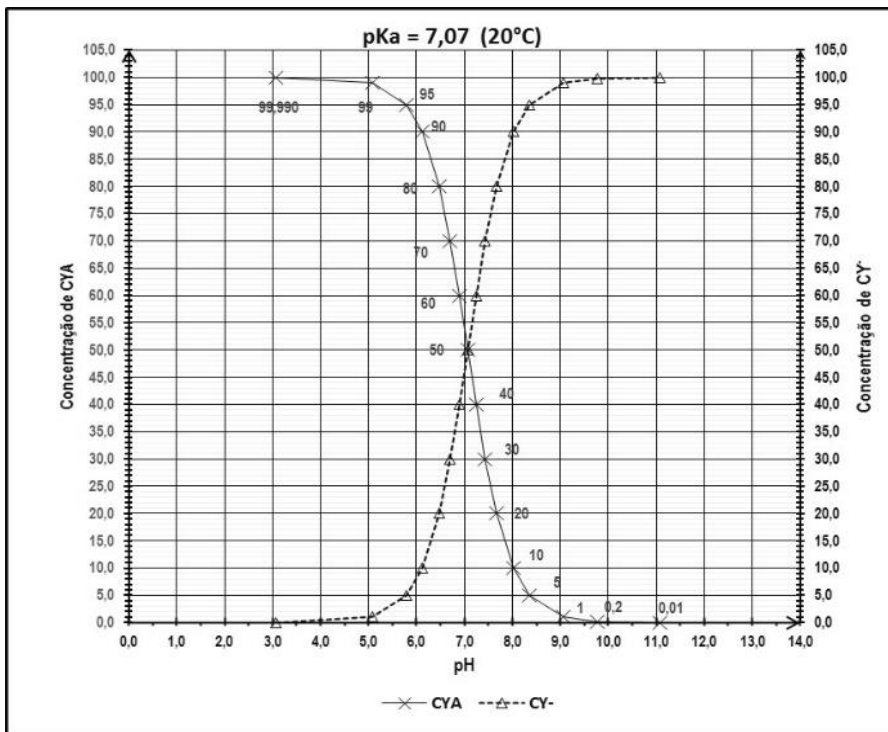
4.1.1- Exemplo: $pKa = 7,07 (20^{\circ}C) \rightarrow 7,07 = -\log Ka \rightarrow Ka = 10^{-7,07} = 8,5113803 \times 10^{-8}$

Utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch realizou-se os cálculos para relacionar o pH com as % de ácido cianúrico não ionizado (ACY) e % de ácido cianúrico ionizado (CY).

pKa ácido cianúrico = 7,07 (20°C)

pH	%CYA	%CY-	pH	%CYA	%CY-
3,07	99,99	0,01	7,25	40	60
5,07	99	1	7,44	30	70
5,79	95	5	7,67	20	80
6,12	90	10	8,02	10	90
6,47	80	20	8,35	5	95
6,70	70	30	9,07	1	99
6,89	60	40	9,77	0,2	99,8
7,07	50	50	11,07	0,01	99,99

Fonte: MACEDO, 2019.



Supondo que uma criança irá beber 2 L de água em um dia, o pH da água em 7,44, ela estaria ingerindo 1,9 mg de ácido cianúrico, mas, apenas 30% do ácido cianúrico estaria na forma ionizada. Logo, existe a ingestão de 0,57 mg de CYA/2 L de água em um dia, ou 0,285 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, para alcançar essa massa de CYA ela teria que ingerir $[(450 \text{ mg CYA/dia}) / (0,285 \text{ mg CYA/L})]$, um volume de água igual a **1.578 L em um dia**.

Se levar em consideração o volume indicado pelo OMS (WHO, 2004, 2008) de **1 litro por dia para uma criança**, ela para alcançar a concentração máxima de ACY, indicada pela OMS (WHO, 2008) teria que ingerir um volume de água igual a **3.156 L em um dia**.

Apenas para completar a informação, avalia-se a presença de ácido cianúrico não dissociado no pH de 7,44 que corresponde à água de piscinas. Como já citado, nessas condições, encontra-se o ACY em torno de 70% na forma dissociada (Cianurato) e de 30% de ácido cianúrico (ACY) não dissociado.

Por exemplo, para cada 100 mg de ácido cianúrico puro/L na água, no pH 7,44 teremos 70 mg na forma de cianurato e 30 mg na forma de ácido cianúrico não dissociado. Veja a seguir um cálculo, para que se possa ter 400 mg/L de ácido cianúrico não dissociado (puro) na água de uma piscina (MACEDO, 2019).

100 mg AC puro ----- 30 mg/L de AC não dissociado na água
X mg ----- 400 mg/L de AC não dissociado na água

$$X = (100 \times 400) / 30 = \mathbf{1.333,33 \text{ mg de AC puro} = 1,3 \text{ g de AC puro}}$$

O resultado comprova que é necessário que se forme na água **e/ou** que se adicione na água **1.333,33 mg de ácido cianúrico puro/L (1.333 ppm) (1,3 g/L)** para que se obtenha **na forma não dissociada** 400 mg de ácido cianúrico.

Vamos calcular qual é a massa necessária de ACY para existir na água da piscina 60 mg ACY/L.

100 mg AC puro ----- 30 mg/L de ACY não dissociado na água
X mg ----- 60 mg/L de ACY não dissociado na água

$$X = (100 \times 60) / 30 = \mathbf{200 \text{ mg/L de AC puro} = 0,2 \text{ g/L de AC puro}}$$

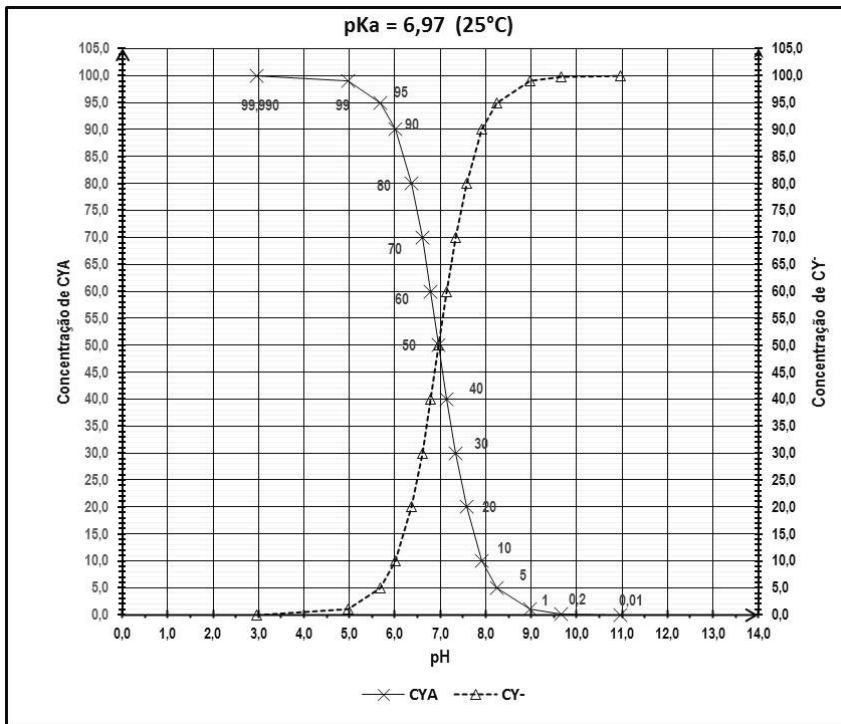
4.1.2- Exemplo: $pK_a = 6,97$ (25°C) $\rightarrow 6,97 = -\text{Log } K_a \rightarrow K_a = 10^{-6,97} = 1,0715193 \times 10^{-7}$

Utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch realizou os cálculos para relacionar o pH com as % de ácido cianúrico não ionizado (CYA) e % de ácido cianúrico ionizado (CY⁻).

pKa ácido cianúrico = 6,97 (25°C)

pH	CYA	CY ⁻	pH	CYA	CY ⁻
2,97	99,99	0,01	7,15	40	60
4,97	99	1	7,34	30	70
5,69	95	5	7,57	20	80
6,02	90	10	7,92	10	90
6,37	80	20	8,25	5	95
6,60	70	30	8,97	1	99
6,79	60	40	9,67	0,2	99,8
6,97	50	50	10,97	0,01	99,99

Fonte: MACEDO, 2019.



Supondo que uma criança irá beber 2 L de água em um dia, o pH da água em 7,57, ela estaria ingerindo 1,9 mg de ácido cianúrico, mas, apenas 20% do ácido cianúrico estaria na forma ionizada. Logo, existe a ingestão de 0,38 mg de CYA/2 L de água em um dia, ou 0,19 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, para alcançar essa massa de CYA ela teria que ingerir $[(450 \text{ mg CYA/dia}) / (0,19 \text{ mg CYA/L})]$, um volume de água igual a **2.368 L em dia**.

Se levar em consideração o volume indicado pelo OMS (WHO, 2004, 2008) de **1 litro por dia para uma criança**, ela para alcançar a concentração máxima de ACY de acordo com OMS (WHO, 2008) teria que ingerir um volume de água igual a **4.736 L em um dia**.

Apenas para completar a informação, avalia-se a presença de ácido cianúrico não dissociado no pH de 7,57 que corresponde à água de piscinas. Como já citado, encontra-se em torno de 80% na forma dissociada (Cianurato) e de 20% de ácido cianúrico (ACY) não dissociado.

Por exemplo, para cada 100 mg de ácido cianúrico puro/L na água, no pH 7,57 teremos 80 mg na forma de cianurato e 20 mg na forma de ácido cianúrico não dissociado. Veja a seguir um cálculo, para que se possa ter 400 mg/L de ácido cianúrico não dissociado (puro) na água de uma piscina (MACEDO, 2003, 2003a, 2009).

$$\begin{array}{l} 100 \text{ mg AC puro} \text{ -----} 20 \text{ mg/L de AC não dissociado na água} \\ X \text{ mg} \text{ -----} 400 \text{ mg/L de AC não dissociado na água} \end{array}$$

$$X = (100 \times 400) / 20 = \mathbf{2.000 \text{ mg/L de AC puro} = 2,0 \text{ g/L de AC puro}}$$

O resultado comprova que é necessário que se forme na água e/ou que se adicione na água **2.000 mg de ácido cianúrico puro/L (2.000 ppm) (2,0 g/L)** para que se obtenha **na forma não dissociada** 400 mg de ácido cianúrico.

Deve-se calcular qual é a massa necessária de ACY para existir na piscina 60 mg ACY/L.

$$\begin{array}{l} 100 \text{ mg AC puro} \text{ -----} 20 \text{ mg/L de ACY não dissociado na água} \\ X \text{ mg} \text{ -----} 60 \text{ mg/L de ACY não dissociado na água} \end{array}$$

$$X = (100 \times 60) / 20 = \mathbf{300 \text{ mg/L de AC puro} = 0,3 \text{ g/L de AC puro}}$$

OBS.:

Em resumo, **é impossível alguém ingerir, em um dia, os volumes de água calculados**. Logo, é impossível que alguém passe mal ou tenha algum efeito adverso com a ingestão de alguma água com a presença de ácido cianúrico proveniente do processo de desinfecção com um derivado clorado orgânico ou seja intoxicado por estar praticando atividades aquáticas em uma piscina na qual exista o ácido cianúrico.

4.1.3- A ESTÓRIA da “SUPERESTABILIZAÇÃO”

As referências bibliográficas MACEDO (2003; 2003a, 2009, 2019), POOLANDSPA (2020), POOLPLAZA (2018) e NITT (2018), afirmam que o nível recomendado para o ácido cianúrico varia de 30 a 50 ppm, com um máximo de 100 ppm e indicam um mínimo de concentração de 10 ppm, ressaltam que, o efeito de concentração acima de 400 ppm de ácido cianúrico está vinculado **com o excesso de sólidos totais dissolvidos** (TDS) ou com o cloro combinado (cloraminas inorgânicas) e não com o efeito denominado “chlorine lock”.

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 Dissolved Solids (TDS) or combined chlorine or chloramines and not Chlorine Lock.”*

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

The stabilized chlorine products were introduced in the mid 1960's. Ever since, suppliers of competitive products have waged anti-stabilized chlorine campaigns. Over the years, they have given a number of for limiting the usage of Cyanuric acid (CYA) and the chlorinated isocyanurates in swimming pools. The theme used most frequent lyis something like: "It's okay to have CYA levels of 50-100 ppm to prolong the life time of free chlorine, but it is not okay to use stabilized chlorine because it will result in high (>100 ppm) CYA Concentrations which will lockup the free chlorine and make it ineffective." We feel that, because of the competitive situation, thi santi-CYA campaign has distorted the facts.

Fonte: OCCIDENTAL, 2004.

Os produtos de cloro estabilizado foram introduzidos em meados da década de 1960. Desde então, fornecedores de produtos competitivos têm feito campanhas anti-cloro estabilizado. Ao longo dos anos, eles deram uma série de razões alegadas para limitar o uso de ácido cianúrico (CYA) e isocianuratos clorados em piscinas. O tema usado com mais frequência é algo como: "Não há problema em ter níveis de CYA de 50-100 ppm para prolongar a vida útil do cloro livre, mas não é bom usar cloro estabilizado porque resultará em alto (>100 ppm) CYA concentrações que irão bloquear o cloro livre e torná-lo ineficaz." Sentimos que, devido à situação competitiva, esta campanha anti-CYA distorceu os fatos.

Sendo considerado o pKa ácido cianúrico = 6,97 (25°C), a água da piscina está em pH 7,57 e somente 20% do ACY está na forma não ionizado. Como já apresentado, para que se possa ter 400 mg/L de ácido cianúrico não dissociado (puro) na água de uma piscina (MACEDO, 2003, 2003a, 2009, 2019) é necessário que se adicione na água 2.000 ppm de ACY.

100 mg AC puro ----- 20 mg/L de AC não dissociado na água
X mg ----- 400 mg/L de AC não dissociado na água

$$X = (100 \times 400) / 20 = \mathbf{2.000 \text{ mg/L de AC puro} = 2,0 \text{ g/L de AC puro}}$$

O resultado comprova que é necessário que se forme na água e/ou que se adicione na água **2.000 mg de ácido cianúrico puro/L (2.000 ppm) (2,0 g/L)** para que se obtenha **na forma não dissociada** 400 mg de ácido cianúrico. Em função da baixa solubilidade do ACY (1,6-2,0 g ACY/L de água), já estaríamos no limite da solubilidade e a água pode se apresentar turva.

Considerando a hipótese de que o valor de 400 mg.L⁻¹ de ácido cianúrico como uma referência para que ocorra a superestabilização, outra forma de alcançar os 400 ppm de ácido não ionizado é abaixando o pH.

A tabela do **item 4.1.2** mostra que somente é possível ter 100% de ACY não ionizado em **pH menor que 2,97**. Esse pH pode ser considerado impossível de ocorrer em condições normais de tratamento de água (MACEDO, 2003, 2003a, 2009; MACEDO, 2019).

Num estudo em larga escala, com extensivos testes de campo realizados na Califórnia, E.U.A., diversas piscinas foram mantidas com dicloroisocianurato de sódio depois de estabilizadas com 50 ppm de ácido cianúrico, dentro dos padrões de tratamento normalmente aceito, por um período de 6 meses; duas vezes por semana o residual de ácido cianúrico foi analisado e os testes mostraram que seu aumento máximo estabilizou-se em torno de 200 ppm em algumas piscinas, enquanto que a média situou-se em menos de 100 ppm. Testes de campo realizados com diversos níveis de residuais de ácido cianúrico (0 a 300 ppm) em 30 piscinas, por 3 meses, demonstraram que o nível de 300 ppm **jamais pode ser atingido pelo uso normal de isocianúricos clorados** (ácido cianúrico suplementar tinha de ser periodicamente adicionado manualmente porque seu residual tinha forte tendência de se estabilizar em níveis mais baixos) [GENCO (2003) apud MACEDO, 2003, 2003a, 2009, 2017, 2019].

A piscina também está sujeita à perda normal de parte de sua água pelo uso por banhistas (*splash-out* – respingos para fora e *carry out* – carregar para fora), transbordamentos por chuvas e a retro lavagem frequente dos filtros. Esta última é prática também obrigatória, que por si só impede um aumento do residual de ácido cianúrico na água e promove a diluição dos sólidos totais (GRUBER, LI, 2003).

A perda de água da piscina por splash-out e carry out, embora pareça pouco significativo, foi estudado e estimado como sendo, em média, 80 litros por semana para uma família de quatro pessoas. Se imaginarmos que essa família possui uma pequena piscina de 20 m³ de capacidade, a renovação da água só por *splash-out* e *carry-out* seria de 0,4% por semana. Tipicamente, levando em consideração os demais fatores acima mencionados, **2% da água de uma piscina deve ser renovada a cada semana**, o que equivale a uma troca completa de toda a água da piscina após um ano (51 semanas) (GRUBER, LI, 2003).

Com base em estudos realizados nessas condições apresenta-se um cálculo feito, a título de exemplo, para uma piscina de 75 m³, contendo uma concentração inicial de ácido isocianúrico de 50 ppm, à qual se adicionam **453 g de ácido isocianúrico por semana**. A concentração de ácido isocianúrico só atingirá o **valor de 150 ppm em mais de 10 anos**. Como na prática, por um motivo ou outro, dificilmente uma piscina permanece uma década sem esvaziamento e troca completa de sua água, pode-se considerar altamente improvável atingir esse nível (GRUBER, LI, 2003).

Para justificar a afirmação de GRUBER, LI (2003) será apresentado alguns cálculos.

Considera-se que os 75 m³ de água tem pH 7,34 e que, o pKa do ácido cianúrico é 6,97 / 25°C (Veja **item 4.1.2**). No pH = 7,34 somente 30% de ácido cianúrico está na forma não dissociada e 70% está na forma de cianurato.

453 g = 453.000 mg de ACY/Semana em 75.000 L → **6,04 mg ACY / L.semana**

Logo, serão introduzidos na água da piscina em 1 ano:

(6,04 mg ACY/L) x 4 x 12 = **289,92 mg ACY / L.ano**

Considerando a perda de ≈2% de água de uma piscina por semana, ou seja, devem ser renovados a cada semana.

Perda de água anual = 2% x 4 x 12 = **96% da água em um ano é renovada.**

Se for perdida água, logicamente, também se perde ácido cianúrico.

Logo, dos 289,92 [(mg ACY/L de água)/ano] introduzidos na água serão também reduzidos em 96%.

Em função disso, 278,323 [(mg ACY/L de água)/ano] serão eliminados da água da piscina.

No final de um ano restará na água da piscina **11,596 (mg ATCI/L de água) / ano.**

Para alcançar os 150 ppm de sobra em um ano, precisamos = 150 : 11,596 ≈ **13 anos.**

Se considerarmos que, somente 30% do ATCI está na forma não ionizada, somente 3,478 [(mg ACY/L de água)/ano] restam na água da piscina depois de 1 ano.

Para alcançar os 150 ppm de sobra em um ano, precisamos = 150 : 3,478 ≈ **43 anos.**

Outra questão que também influencia na presença do CYA é a sua reação de oxidação pelo íon hipoclorito (ClO⁻) (WOJTOWICZ, 2001; TROUBLEFREEPOOL, 2007), veja a equação: $2(\text{HNCO})_3 + 9\text{ClO}^- \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{CO}_2 + 9\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

OBS.:

Todas as informações anteriores demonstram que é **IMPOSSÍVEL ocorrer a superestabilização (Chlorine Lock)** nas condições normais de operação de uma piscina.

Ressalta-se que uma informação sem base científica correlacionou, por muito tempo, a cor verde da água piscina com a superestabilização, o que também não é uma verdade. A cor verde se caracteriza pela presença de algas, que se proliferam pela disponibilidade de gás carbônico, que surge na piscina em função do baixo teor de bicarbonatos (baixa alcalinidade), que é transformado no gás carbônico (MACEDO, 2003, 2009, 2019).

5- Como controlar a interferência do ácido cianúrico na alcalinidade e no processo de desinfecção da água de uma piscina

5.1- Na alcalinidade

A alcalinidade é uma medida de capacidade da água neutralizar um ácido forte a um determinado pH (POHLING, 2009).

A alcalinidade da água é representada pela presença dos íons hidróxido, carbonato e bicarbonato. Logo, existem cinco possibilidades da alcalinidade se apresentar (POHLING, 2009): **i)** alcalinidade devido apenas à ocorrência de hidróxidos; **ii)** alcalinidade devido ao hidróxido e ao carbonato; **iii)** alcalinidade devido apenas a presença de carbonato; **iv)** alcalinidade devido ao carbonato e ao bicarbonato; **v)** alcalinidade devido apenas ao bicarbonato.

A relação entre pH e as diversas formas de alcalinidade é apresentada no Quadro 46.

QUADRO 46- Relação entre pH e as diversas formas de alcalinidade.

Faixa de pH	Alcalinidade
> 9,4	Hidróxidos e carbonatos
8,3 - 9,4	Carbonatos e bicarbonatos
4,4 - 8,3	Bicarbonatos

Fonte: ANDRADE, MACÊDO, 1994; MACEDO, 1992, 2003, 2004, 2007, 2016, 2019; POHLING, 2009.

Em função da faixa ideal de pH para a águas das piscinas variar de 7,2 a 7,6, só existe a alcalinidade a bicarbonatos (HCO_3^-) (MACÊDO, 2000; 2003, 2003c, 2004, 2007, 2019).

Não é possível a coexistência das três formas de alcalinidade numa mesma amostra, em função da reação química do íon bicarbonato com o íon hidróxido. O íon bicarbonato age como se fosse um ácido fraco na presença de uma base forte, ou seja, somente dois tipos podem estar presentes simultaneamente numa mesma amostra, pois haveria uma reação entre hidróxidos e bicarbonatos, que levaria a forma de carbonatos (ANDRADE, MACÊDO, 1994, 1996).



Deve-se ressaltar que a acidez, alcalinidade e pH **não são a mesma coisa**. Por exemplo, a acidez das soluções 0,1N de ácidos clorídrico, sulfúrico e acético são iguais, por definição. O pH dessas soluções são aproximadamente 1,08, 1,20 e 2,89, respectivamente. A acidez ou a alcalinidade de uma solução é expressa em mg CaCO_3/L . Os termos alcalinidade e acidez são significativos indicando a massa dos radicais químicos na solução, tendo essas substâncias alguma relação com as propriedades industrial, comercial e potável da água. Nenhuma delas indica as atividades químicas dos eletrólitos. Por outro lado, o pH de uma solução é uma medida direta da sua atividade química e pode também ter alguma relação com as qualidades sanitária e industrial. O pH igual a 4,0 é 10 vezes mais ácido do que um pH igual a 5,0 e 100 vezes mais ácido do que um pH igual a 6,0.

Para efeito de comparação, as chuvas podem ter alcalinidade variando entre 20 e 25 mg de CaCO₃/L e a acidez variando entre 10 e 20 mg de CaCO₃/L (BRANCO, 1991).

5.1.1- Cálculo do valor real da alcalinidade a bicarbonato (HCO₃⁻) do meio aquoso

O Quadro 49 apresenta o valor do fator de correção da alcalinidade a bicarbonato (HCO₃⁻) em função da presença de cianurato, valores da fração de ácido cianúrico (α'), a 26,67°C, com TDS de 1000 ppm, em vários pH's.

QUADRO 49- Valor do fator de correção da alcalinidade a bicarbonato (HCO₃⁻) em função da presença de cianurato, valores da fração de ácido cianúrico (α'), a 26,67°C, com TDS de 1000 ppm, em vários pHs.

pH	Fração de ácido cianúrico (α')	Fator de correção (F _{Cy})
7,0	0,63	0,24
7,2	0,73	0,28
7,4	0,81	0,31
7,6	0,87	0,34
7,8	0,91	0,35
8,0	0,94	0,36
8,2	0,96	0,37

Fonte: WOJTOWICZ, 2001b; APSP, 2014.

Segundo MACEDO (2003):

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = \text{Alc}_{\text{TOTAL}}(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) - (F_{\text{Cy}} \times [\text{CYA}])$$

Fator de correção (F_{Cy}) = referente a concentração de ácido cianúrico (**Quadro 49**)
 [CYA] = concentração de ácido cianúrico adicionada no meio aquoso

Exemplo 1: pH = 7,4

Alcalinidade total (análise por Kit ou laboratório) = 110 mg CaCO₃/L

Concentração de ácido cianúrico ([CYA]) = 100 ppm

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = 110 - (0,31 \times 100)$$

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = 79 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$$

Exemplo 2: pH = 8,2

Alcalinidade total (análise por Kit ou laboratório) = 110 mg CaCO₃/L

Concentração de ácido cianúrico ([CYA]) = 100 ppm

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = 110 - (0,37 \times 100)$$

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = 73 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$$

Segundo a referência ANSI/APSP (2009), a Alcalinidade a HCO₃⁻(mg CaCO₃/L) pode ser calculada pela equação abaixo.

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = \text{ALC. TOTAL (MEDIDA)} - [\text{CYA}]/3$$

$$\text{Alcalinidade a HCO}_3^-(\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = \text{ALC. TOTAL (MEDIDA)} - 0,33333 \times [\text{CYA}]$$

[CYA] = Concentração de ácido cianúrico

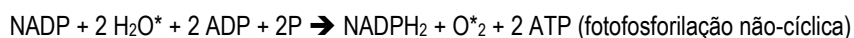
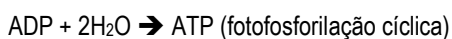
5.1.2- O crescimento de algas e a alcalinidade

Em função das águas das piscinas que ficaram verdes durante as Olimpíadas no Rio de Janeiro 2016, apresenta-se nesse tópico informações e responder à questão: *Por que as águas das piscinas ficaram verdes pela presença de algas?*

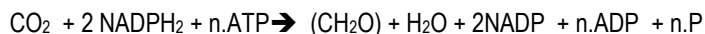
A resposta é muito simples, a alcalinidade da água a bicarbonato (HCO_3^-) estava muito baixa. Veja mais informações sobre o crescimento de algas, nas piscinas olímpicas em 2016, **no item referente a processo de desinfecção com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)** em águas de piscinas, no Livro Piscina – Água & Tratamento & Química – 2ª. Edição.

As algas constituem um grupo de organismos aquáticos unicelulares ou pluricelulares, móveis ou imóveis, dotados de pigmentos fotossintéticos, denominados “clorofilas”. Foram isoladas cinco clorofilas, mas apenas uma, a clorofila “a”, é comum em todos os grupos algais. Através das clorofilas, elas têm capacidade de produzir oxigênio, absorvendo a energia solar e convertendo-a em calor e energia química (UEHARA, VIDAL, 1989).

A fotossíntese pode ser dividida em três estágios, representados pelas equações apresentadas a seguir (ROUND, 1983).



A assimilação de gás carbônico, terceiro estágio, utilizando a energia e o poder redutor do ATP e do NADPH_2 formados no segundo estágio, é representada pela seguinte equação:



Legenda para as equações:

ATP = Adenosina trifosfato

ADT = Adenosina difosfato

ADP = Adenosina difosfato

NADP = Nicotinamida-adenina-dinucleotídeo

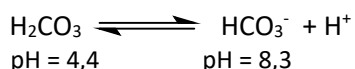
NADPH_2 = Forma reduzida da nicotinamida-adenina-dinucleotídeo

Um efeito indireto proporcionado pelas algas decorre do consumo de dióxido de carbono (CO_2), que pode ser originário de duas fontes:

i) como subproduto da respiração de bactérias; e

ii) proveniente dos bicarbonatos do meio, ou seja, as algas reduzem a concentração da alcalinidade a bicarbonato do meio aquático (ALAVA, MELLO, KLAUS, 1997).

Logo, quando a equação se desloca para a esquerda, pela redução do pH, se aumenta a concentração de CO_2 , que será utilizado pelas algas no seu processo fisiológico (ALAVA, MELLO, KLAUS, 1997).



As algas verdes unicelulares podem na maioria das vezes reproduzir-se rapidamente, logo a mudança de cor da água da piscina para verde ocorre também de maneira rápida. Pesquisa realizada com alga verde da espécie *Chlorella*, mostra que a absorção de CO₂ no escuro, precedida de iluminação, consome apenas 60 s (1 minuto) (UEHARA, VIDAL, 1989). A reprodução rápida também recebe o nome de "estoiro" e alguns autores chamam de "*bloom*" de algas (TORGAN, 1989).

No caso de piscinas, a redução da alcalinidade a bicarbonatos modifica o equilíbrio gás carbônico-bicarbonato. O equilíbrio é deslocado para o lado do gás carbônico. Com a maior formação de CO₂, **inicialmente** o pH sofrerá uma redução, com o consumo do CO₂ pelas algas e a sua perda para o ambiente o pH tende a subir, chegando a alcançar valores próximos de 8,0 (MONTEIRO, 1984). Como já citado, níveis de alcalinidade abaixo de 60 ppm já propiciam um abaixamento do pH, e logicamente, com a maior presença de CO₂, favorece o crescimento de algas.

A maior presença de CO₂ disponível com a redução da alcalinidade a bicarbonatos, leva a um processo denominado eclosão de algas, um crescimento exagerado, sendo que esse processo torna a água esverdeada. Para não ocorrer o crescimento de algas na água da piscina basta manter a alcalinidade em níveis superiores a 80 mg/L (ppm).

5.2- Na concentração de CRL

5.2.1- A interferência do ácido cianúrico no método DPD (N, N – dietil-p-fenilenodiamina) na determinação de CRL (Cloro Residual Livre)

Tem sido levantada a questão quanto ao método de avaliação DPD da concentração de CRL ser superestimada quando na presença de ácido cianúrico, originário da sua adição na água para estabilização do CRL de derivados clorados inorgânicos e/ou utilização de derivados clorados orgânicos. Vejam a seguir algumas informações que colocam em dúvida o questionamento ressaltado.

5.2.1.1- Algumas informações sobre o método DPD

O Dr. Thomas Palin introduziu o método DPD (N, N-dietil-p-fenilenodiamina) para cloro residual em 1957. Ao longo dos anos, tornou-se o método mais amplamente utilizado para determinar o cloro livre e total na água e águas residuais. A Hach Company apresentou seu primeiro kit de teste de cloro baseado na química DPD em 1973 (ENGELHARDT, MALKOV, 2013).

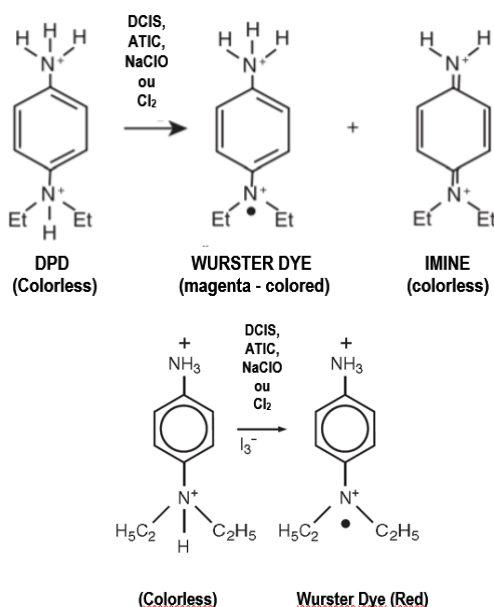
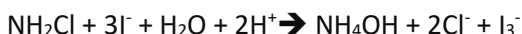
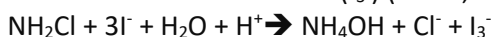
O melhor material sobre a método DPD é o "**Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater**", publicado pela Hach Company (HARP, 2002).

A base química para a reação de cloro DPD é representada na Figura 17. A amina DPD é oxidada por agente oxidante (por exemplo, Cl₂, NaClO, DCIS, ATIC) em dois produtos de oxidação. Em um pH quase neutro, o produto de oxidação primário é um semi-quinóide catiônico composto conhecido como corante Würster. Este relativamente estável e espécies de radicais livres são responsáveis pela cor magenta no Teste

colorimétrico DPD. O DPD pode ser ainda mais oxidado a um composto de imina relativamente instável e incolor. Quando DPD reage com pequenas quantidades de cloro em um próximo pH neutro, o corante Würster é a principal oxidação desses produtos. Em níveis mais elevados de oxidante, a formação da imina incolor instável é favorecida - resultando em aparente “desbotamento” da solução colorida (HARP, 2002).

A monocloramina e dicloramina demoram a reagir diretamente com DPD em um pH quase neutro. Para quantificar estas espécies, o teste é realizado sob condições ligeiramente ácidas condições na presença de íon iodeto. O iodeto reage com as cloraminas para formar iodo como o íon triiodeto (I_3^-) (HARP, 2002).

Como já citado, a monocloramina e dicloramina demoram a reagir diretamente com DPD em um pH quase neutro. Para quantificar estas espécies, o teste é realizado sob condições ligeiramente ácidas condições na presença de íon iodeto. O iodeto reage com as cloraminas para formar iodo como o íon triiodeto (I_3^-) (HARP, 2002).



Fonte: Adaptado HARP, 2002; Adaptado ENGELHARDT, MALKOV, 2013; Adaptado ASTUTI, RONGJING, 2016; Adaptado LA MATTER, 2020.

Figura 17- Reação química entre a reação de derivado clorado e o DPD

Na prática, apenas um traço de iodeto é necessário em pH 6,2-6,5 para avaliar a monocloramina. Os métodos padrão para o exame de água e/ou esgoto estipula a adição de aproximadamente 0,1 mg de iodeto de potássio para uma amostra de 10 mL para determinar monocloramina. Ao adicionar iodeto de potássio em excesso (um 0,1 grama adicional ou mais por amostra de 10 mL) a dicloramina está incluída. Não está totalmente

claro o que nível de iodeto, a fração de dicloramina começa a interferir nos resultados da monocloramina. Dois métodos colorimétricos DPD "padrão" geralmente são reconhecidos na comunidade internacional. Esses são os Métodos Padrão 4500-Cl G e Internacional Organização para Método de Padronização (ISO) 7393/2 (Ref. 2.4). O método ISO foi adotado pela maioria dos membros da União Europeia. O padrão alemão DIN 38 408 G4 é gratuito e o cloro total é modelado após ISO 7393/2 (HARP, 2002).

2.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater -Method 4500-Cl G. 18th Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. pp4-46. 1992.

2.4 International Organization for Standardization. Water Quality. ISO Standard 7393-2. 1985.

O Quadro 50 apresenta uma comparação de métodos analíticos comuns para cloro livre e total em água, chama a atenção para a denominada "Precisão Estimada (%RSD)" que para o DPD colorimétrico varia de 1 a 2%, a máxima incerteza do valor encontrado é de 7%.

Obs.:RSD equivale a um desvio padrão das concentrações é a incerteza das concentrações avaliadas.

QUADRO 50- Comparação de métodos analíticos comuns para cloro livre e total em água.

Method	Analysis Range (mg/L)	DL* (mg/L)	Estimated Precision (% RSD+)	Application	Skill Level**
DPD Colorimetric	0-5	0.005	1-2%	Free and Total	1
ULR-DPD Colorimetric	0-0.500	0.002	5-6%	Total	2
DPD Titration	0-3	0.018	2-7%	Free and Total	2
Iodometric	up to 4%	1	NR	Total Oxidants	2
Amperometric Titration					
Forward	up to 10	0.0012	1-2%	Free and Total	3
Back	0.006-1.00	0.0051	2-4%	Total	3
FACTS	0-10	0.1	10%	Free	1
Electrode	0-1	0.05	10%	Total Oxidants	2

* Minimum or Estimated Detection Level
 + % Relative Standard Deviation
 ++ 1 = minimal training, 2 = Moderately skilled with method, 3 = experienced
 NR = not reported

Fonte: HARPER, 2002.

Segundo LA MATTER (2020) concentrações de cloro acima de 10 ppm podem resultar no branqueamento do complexo DPD e a amostra parece não ter cloro. Normalmente, esta condição é encontrada apenas enquanto o tratamento de choque para a piscina está sendo realizado e as instruções alertam os usuários que eles devem "prestar atenção no início do teste para indicar que o DPD está sendo branqueado. Se a amostra de teste reagir com DPD misturado com iodeto de sódio por 3 a 5 minutos, a reação ocorre também com cloro combinado (na forma de cloraminas etc.), é obtida uma leitura dos resultados do nível de "cloro total".

A seguir apresenta-se algumas imagens de documentos que mostram a indicação do método DPD para avaliação de CRL há mais 35 anos e de documentos recentes mantendo a referida indicação para uso da metodologia.

METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WATER AND WASTES

March 1983 Second **June 1982** 

ENVIRONMENTAL MONITORING AND SUPPORT LABORATORY OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT
 U S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY // CINCINNATI, OHIO

Chlorine, Total Residual	
Titrimetric, Amperometric	Method 330.1
Titrimetric, Back-Iodometric	Method 330.2
Titrimetric, Iodometric.....	Method 330.3
Titrimetric, DPD-FAS.....	Method 330.4
<u>Spectrophotometric, DPD.....</u>	<u>Method 330.5</u>

STANDARD METHODS

FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER

18TH EDITION 1992

Prepared and published jointly by:
 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION
 AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION
 WATER ENVIRONMENT FEDERATION

Joint Editorial Board
 Arnold E. Greenberg, APHA, *Chairman*
 Lenore S. Clesceri, WEF
 Andrew D. Eaton, AWWA

Managing Editor
 Mary Ann H. Franson


Publication Office
 American Public Health Association
 1015 Fifteenth Street, NW
 Washington, DC 20005

4500-CI G. DPD Colorimetric Method

1. General Discussion

a. Principle: This is a colorimetric version of the DPD method and is based on the same principles. Instead of titration with standard ferrous ammonium sulfate (FAS) solution as in the titrimetric method, a colorimetric procedure is used.

b. Interference: See A.3 and F.1d. Compensate for color and turbidity by using sample to zero photometer. Minimize chro-



A seguir encontra-se duas imagens de páginas do “**WATER ANALYSIS HANDBOOK - 7th Edition**” da **HACH COMPANY** de 2008/2012, chama atenção a informação da interferência no processo DPD para as cloraminas orgânicas: “**Chloramines, organic May interfere**”, indica que pode interferir, não indica **que sempre haverá interferência**.

Chlorine, Free

DOC316.53.01025

DPD Method¹

Method 10069

HR (0.1 to 10.0 mg/L as Cl₂)

Powder Pillows

Scope and Application: For testing higher levels of free chlorine (hypochlorous acid and hypochlorite ion) in drinking water, cooling water and industrial process waters

¹ Adapted from *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Test preparation

How to use instrument-specific information

The *Instrument-specific information* table displays requirements that may vary between instruments. To use this table, select an instrument then read across to find the corresponding information required to perform this test.

Table 100 Instrument-specific information

Instrument	Sample cell	Cell orientation	Adapter
DR 6000	4864302	Orientation key toward user	A23618
DR 5000	4864302	Orientation key toward user	A23618
DR 3900	4864302	Orientation key away from user	A23618
DR 3800, DR 2900, DR 2700	5940506	1-cm (flat) path in line with the indicator arrow on the adapter	L2V685 (B)

Before starting the test:

Analyze samples immediately. Do not preserve for later analysis.

If the chlorine concentration is less than 2 mg/L, use Method 8021, program number 80.

In bright light conditions (e.g. direct sunlight) it may be necessary to close the cell compartment with the protective cover during measurements.

Collect the following items:

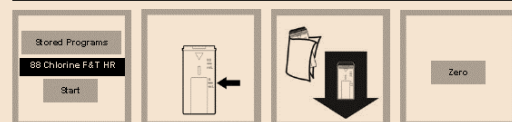
Description	Quantity
DPD Free Chlorine Reagent Powder Pillows	1
Sample Cell (see <i>Instrument-specific information</i>)	1

See *Consumables and replacement items* for reorder information.

Chlorine, Free
Page 313

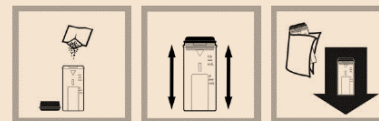
Chlorine, Free

Multi-path Cell



- Select the test. Insert an adapter if required (see *Instrument-specific information*).
- Fill the sample cell to the 5-mL line with sample.
- Wipe the cell and insert it into the cell holder.
- ZERO the instrument. The display will show 0.0 mg/L Cl₂.

Refer to the user manual for orientation.



- Remove the cell and add the contents of one DPD Free Chlorine powder pillow to 25-mL samples to the sample.
- Cap and shake the cell about 20 seconds to dissolve reagent. A pink color will develop if chlorine is present.
- Insert the prepared sample into the cell holder. READ the results in mg/L Cl₂.

Interferences

Table 101 Interfering substances and levels

Interfering substance	Interference level
Acidity	Greater than 150 mg/L CaCO ₃ . May not develop full color or color may fade instantly. Neutralize to pH 6-7 with 1 N Sodium Hydroxide ¹ . Determine amount to be added on separate sample aliquot, then add the same amount to the sample being tested. Correct for volume addition.
Alkalinity	Greater than 250 mg/L CaCO ₃ . May not develop full color or color may fade instantly. Neutralize to pH 6-7 with 1 N Sulfuric Acid ¹ . Determine amount to be added on separate sample aliquot. Then add the same amount to the sample being tested. Correct for volume addition.
Bromine, Br ₂	Interferes at all levels
Chlorine Dioxide, ClO ₂	Interferes at all levels
Chloramines, organic	May interfere
Iodine, I ₂	Interferes at all levels

Chlorine, Free
Page 314

Code of Federal Regulations

Title 40 - Protection of Environment

Volume: 25
 Date: 2018-07-01
 Original Date: 2018-07-01
 Title: PART 136 - GUIDELINES ESTABLISHING TEST PROCEDURES FOR THE ANALYSIS OF POLLUTANTS
 Context: Title 40 - Protection of Environment. CHAPTER I - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (CONTINUED). SUBCHAPTER D - WATER PROGRAMS (CONTINUED).

Pt. 136

17. Chlorine-Total residual, mg/L	Amperometric direct	4500-CI D-2011	D1253-08
	Amperometric direct (low level)	4500-CI E-2011	
	Iodometric direct	4500-CI B-2011	
	Back titration ether end-point 15	4500-CI C-2011	
	DPD-FAS	4500-CI F-2011	
	Spectrophotometric, DPD	4500-CI G-2011	
17A. Chlorine-Free Available, mg/L	Electrode		
	Amperometric direct	4500-CI D-2011	D1253-08
	Amperometric direct (low level)	4500-CI E-2011	

<https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2018-title40-vol25/xml/CFR-2018-title40-vol25-part136.xml>

CDC Centers for Disease Control and Prevention
 CDC 24/7: Saving Lives, Protecting People™

A-Z Index
 Search

Advanced Search

Safe Water System

CDC > Safe Water System > Household Water Treatment > Chlorination

Safe Water System

Disease and SWS Impact

Household Water Treatment

Chlorination

Effect on Pathogens

Residual Testing

Pre-Treatment Methods

Free Chlorine Testing

The presence of free chlorine (also known as chlorine residual, free chlorine residual, residual chlorine) in drinking water indicates that: 1) a sufficient amount of chlorine was added initially to the water to inactivate the bacteria and some viruses that cause diarrheal disease; and, 2) the water is protected from recontamination during storage. The presence of free chlorine in drinking water is correlated with the absence of most disease-causing organisms, and thus is a measure of the potability of water.

This page describes:

On This Page

Definitions

Why Do We Test Free Chlorine in Drinking Water?

Methods to Test Free Chlorine in the Field in Developing Countries

Summary

Color-wheel Test Kit

Color wheel test kits use a powder or tablet chemical DPD (N,N diethyl-p-phenylene diamine) that causes a color change to pink in the presence of chlorine. The color wheels are simpler and less expensive than digital meters because to measure the intensity of the color change, the field worker uses a color wheel to visually match the color to a numerical free or total chlorine reading. The test kit can be used to measure free chlorine and/or total chlorine (using different chemicals in the kit), with a range of 0 – 3.5 mg/L, equivalent to 0 – 3.5 ppm (parts per million).

Benefits of the color-wheel test kits:

- Accurate readings if used properly
- Low cost

Drawbacks of the color-wheel test kits:

- Potential for user error
- Lack of calibration and standardization

CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development

<https://www.cdc.gov/safewater/chlorine-residual-testing.html>

5.2.1.2- O questionamento

Veja as publicações que envolvem um mesmo autor na qual existem questionamentos, partes serão transcritas “*ipsis litteris*” para avaliação de alguns detalhes.

WAHMAN, D. G. Chlorinated Cyanurates: Review of Water Chemistry and Associated Drinking Water Implications. **Journal American Water Works Association**. v.10. n.9. pp.E1–E15. September 2018.

“Abstract

Since 1958, cyanuric acid and two chlorinated cyanurates, commonly referred to as dichlor (anhydrous Sodium dichloroisocyanurate or Sodium dichloroisocyanurate dihydrate) or trichlor (trichloroisocyanuric acid), have been added to outdoor swimming pools to stabilize chlorine residual by minimizing sun light related degradation. Subsequently **in July 2001**, dichlor and trichlor were approved for routine drinking water treatment under the United States’ Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Registration Act, and manufacturers have achieved NSF 60 certification for dichlor or trichlor addition to drinking water. Currently in the United States, dichlor or trichlor drinking water use may be approved by states, tribes, or territories. **One complicating factor with dichlor or trichlor is that the actual free chlorine concentration in these systems can not be measured accurately by currently approved methods.** This review summarizes the existing water Chemistry associated with dichlor and trichlor use as a chlorine source in drinking water along with the associated implications.” (grifo nosso)

Desde 1958, ácido cianúrico e dois cianúricos clorados, comumente referidos como dicloro (dicloroisocianurato de sódio anidro ou dicloroisocianurato de sódio di-hidratado) ou tricloro (ácido tricloroisocianúrico), foram adicionados às piscinas externas para estabilizar o cloro residual, minimizando a degradação relacionada à luz solar. Posteriormente, **em julho de 2001**, o dicloro e o tricloro foram aprovados para o tratamento de água potável de rotina sob a Lei de Registro Federal de Inseticidas, Fungicidas e Rodenticidas dos Estados Unidos, e os fabricantes obtiveram a certificação NSF 60 para adição de dicloro ou tricloro à água potável. Atualmente nos Estados Unidos, o uso de água potável com dicloro ou tricloro pode ser aprovado por estados, tribos ou territórios. **Um fator complicador com o dicloro ou tricloro é que a concentração real de cloro livre nesses sistemas não pode ser medida com precisão pelos métodos atualmente aprovados.** Esta revisão resume a química da água existente associada ao uso de dicloro e tricloro como fonte de cloro na água potável, juntamente com as implicações associadas. (grifo nosso)

No conteúdo do artigo, gostaria de chamar atenção para os itens grifados, que se repetem no texto.

Pag.2

“One complicating factor with the use of dichlor or trichlor is that the actual free chlorine concentration can not be measured accurately by typical methods in these systems. Because of the fast equilibrium between Cyanuric acid and its dissociation products, free chlorine, and chlorinated cyanurates; free chlorine N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) and amperometric titration based methods actually measure the total chlorine (i.e., free chlorine plus the chlorine bound in the chlorinated cyanurates) in systems using dichlor or trichlor and therefore over estimate the actual free chlorine residual in water samples (Wajon & Morris 1980, Whittle 1970).” (grifo nosso)

Um fator complicador com o uso de dicloro ou tricloro é que a concentração real de cloro livre não pode ser medida com precisão por métodos típicos nesses sistemas. Por causa do rápido equilíbrio entre o ácido cianúrico e seus produtos de dissociação, cloro livre e cianúricos clorados; cloro livre N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) e métodos baseados em titulação amperométrica realmente medem o cloro total(ou seja, cloro livre mais o cloro ligado nos cianuratos clorados) em sistemas que usam dicloro ou tricloro e, portanto, superestima o livre real cloro residual em amostras de água (Wajon & Morris 1980, Whittle 1970).

Algumas ponderações:

1- Nota-se claramente que as referências citadas como responsáveis para sustentar o questionamento **correspondem a publicações de 40 a 50 anos**, ou seja, estranhamente somente publicação(ões) que envolvem um mesmo Autor e somente em 2018 levanta o referido questionamento do método DPD.

2- Outra frase, que levanta dúvidas, se refere ao fato de que na publicação não é citado o Cloro Residual Livre (CRL ou FAC) a responsabilidade de subestimar a leitura é do CRT, como explica o autor é a soma do CRL mais o CRC.

3- Nos parece que o autor **desconhece** que o processo DPD colorimétrico é realizado em duas etapas, a primeira com reagente específico se faz a leitura do CRL e somente na 2ª. etapa se realiza a leitura do CRT, incluindo cloraminas.

4- Ela utiliza a expressão “**Um fator complicador**”, chama muita atenção a expressão pois o tal fator complicador é conhecido **há mais de 40 anos** e o método DPD continua a ser largamente utilizado em todo o mundo, desde 1957.

Novamente chamo a atenção a seguir para partes do conteúdo da publicação.

Pag. 7

***Regarding DBP formation**, a preliminary evaluation was conducted on the impact of cyanuric acid addition to free chlorine on trihalomethane formation by **Feldstein et al. (1984)**. A limitation of this study was that chemical doses used were more representative of pool conditions than are currently being used for drinking water. **Overall, evaluation of the presented hypotheses related to residual stability and DBP formation When Cyanuric acid is present remains an avenue for future research.** (grifo nosso)*

Em relação à formação de DBP**, uma avaliação preliminar foi realizada sobre o impacto da adição de ácido cianúrico ao cloro livre na formação de trihalometano por **Feldstein et al. (1984)**. Uma limitação deste estudo foi que as doses químicas usadas eram mais representativas das condições da piscina do que as usadas atualmente para água potável. **De modo geral, a avaliação das hipóteses apresentadas relacionadas à estabilidade residual e à formação de DBP quando o ácido cianúrico está presente permanece um caminho para pesquisas futuras.

Pag.8

Based on utility surveys (AWWA Water Quality and Technology Division Disinfection Systems Committee 2000), **DPD (Standard Methods 4500-Cl G and F) and amperometric titration (Standard Methods 4500-Cl D and E) based methods are the two most used methods to measure chlorine residuals in the plant and distribution system (DS)** (APHA et al. 2005). **DPD is the first (62% plant, 87% DS) and amperometric titration (31% plant, 10% DS) is the second most utilized method for measuring the chlorine residual. Because DPD and amperometric titration based methods directly react with free chlorine and change the sample's pH, they measure the TOTCl in the water and over estimate the actual free chlorine residual present in systems using dichlor or trichlor (Jensen & Johnson 1990, Canelli 1980, Wajon & Morris 1980, Whittle 1970).** (grifo nosso)

Com base em pesquisas de serviços públicos (AWWA Water Quality and Technology Division Disinfection Systems Committee 2000), métodos baseados em **DPD (Métodos Padrão 4500-Cl G e F)** e titulação amperométrica (Métodos Padrão 4500-Cl D e E) são os dois métodos mais usados para medir os resíduos de cloro na planta de produção e no sistema de distribuição (DS) (APHA et al. 2005). **DPD é o primeiro (62% planta, 87% DS)** e a titulação amperométrica (31% planta, 10% DS) é o segundo método mais utilizado para medir o cloro residual. **Como os métodos baseados em DPD e titulação amperométrica reagem diretamente com cloro livre e alteram o pH da amostra, eles medem o TOTCl na água e superestimam o cloro residual livre real** presente em sistemas usando dicloro ou tricloro (**Jensen & Johnson 1990, Canelli 1980, Wajon & Morris 1980, Whittle 1970**).

Continuando com as ponderações:

5- Novamente ele se reporta a uma referência bibliográfica com mais de 36 anos, chegando a 50 anos da data da publicação.

6- Sem nenhuma dúvida **não fez uma revisão bibliográfica atualizada** para fazer as afirmações “...**à formação de DBP quando o ácido cianúrico está presente permanece um caminho para pesquisas futuras**”, basta fazer a leitura do **item 3.4.3.2** desse review, existem inúmeras publicações em diversas formas (Dissertações, Teses, artigos, livros) praticamente em todos os continentes, indicando que os **derivados clorados orgânicos formam menores níveis de DBP's** e somente para o referido autor indica a necessidade **de pesquisas futuras**. Será que todas as publicações citadas **estão equivocadas** e somente a publicação desse Autor estaria correta apesar das informações existirem há mais de meio século?

7- A afirmação é no mínimo contraditória: “**Como os métodos baseados em DPD e titulação amperométrica reagem diretamente com cloro livre e alteram o pH da amostra, eles medem o TOTCl na água e superestimam o cloro residual livre real**”, se ocorre reação com cloro residual livre a cor formada é relativa a CRL e após a reação o pH será alterado, mas, o CRT (TOTCl) somente será medido após a colocação do 2º reagente do método do DPD, ou seja, parece que o autor desconhece o método DPD.

8- Como um método com tanta falha no processo de determinação do CRL é ainda utilizado em **62% plantas de produção de água potável e em 87% DS – Sistema de Distribuição de água potável**. Não se tem notícia de contaminação em massa da população por qualquer microrganismo patogênico de veiculação hídrica.

Tudo indica que a publicação de 2018, não alcançou os seus objetivos e uma outra publicação com a presença do mesmo autor, repete as mesmas informações/questionamentos da publicação de 2018 com a mesma tendência de informação, veja a seguir algumas ponderações.

WAHMAN, D. G.; ALEXANDER, M. T.; DUGAN, A. G. Chlorinated Cyanurates in Drinking Water: Measurement Bias, Stability, and Disinfectant Byproduct Formation. *Water Science*. v.1. n.2. e1133. 2019.

Abstract

Two chlorinated cyanurates, commonly referred to as dichlor (anhydrous sodium dichloroisocyanurate or sodium dichloroisocyanurate dihydrate) and trichlor (trichloroisocyanuric acid) may be approved for use in United States drinking water systems as chlorine sources. One complication with dichlor or trichlor application in drinking water is that the actual free chlorine concentration in these systems can not be quantified accurately by currently approved methods. Based on known water chemistry, two hypotheses and advantages of dichlor or trichlor use are potential increased residual chlorine stability and decreased regulated disinfectant byproduct (DBP) formation. To inform these practical considerations, the current research investigated measurement bias in N,N-diethyl-p-phenylenediamine (colorimetric and portable parallel analyzer), indophenol, amperometric titration, and amperometric electrode free chlorine methods. In addition, field studies using a surface water and dosed with either free chlorine only, dichlor, or trichlor provided the first side-by-side comparisons of disinfectant residual stability and regulated DBP formation. (grifo nosso)

Resumo

Dois cianuratos clorados, comumente referidos como dicloro (dicloroisocianurato de sódio anidro ou dicloroisocianurato de sódio di-hidratado) e tricloro (ácido tricloroisocianúrico) podem ser aprovados para uso em sistemas de água potável dos Estados Unidos como fontes de cloro. Uma complicação com a aplicação de dicloro ou tricloro na água potável é que a concentração real de cloro livre nesses sistemas não pode ser quantificada com precisão pelos métodos atualmente aprovados. Com base na química da água conhecida, duas hipóteses de vantagens do uso de dicloro ou tricloro são o potencial aumento da estabilidade do cloro residual e a diminuição da formação de subproduto desinfetante regulado (DBP). Para informar essas considerações práticas, a pesquisa atual investigou o viés de medição nos métodos de N, N-dietil-p-fenilenodiamina (analisador paralelo colorimétrico e portátil), indofenol, titulação amperométrica e eletrodo amperométrico de cloro livre. Além disso, estudos realizados usando água de superfície e dosados apenas com cloro livre, dicloro ou tricloro forneceram as primeiras comparações lado a lado da estabilidade residual do desinfetante e da formação regulada de DBP.

Pag.3

Utilit. surveys (AWWA Water Quality and Technology Division Disinfection Systems Committee 2000) indicate that N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD, Standard Methods 4500-CI G and F) and amperometric titration (Standard Methods 4500-CI D and E) methods are the two most commonly used to measure chlorine residuals in the plant and distribution system (DS) (APHA et al. 2005), representing over 90% of this usage. Because the reagents used in DPD and amperometric titration methods directly react with FreeCl and POSSIBLY chlorinated cyanurates, the methods measure TOTCl and overestimate (i.e., positive bias) the actual FreeCl residual present in systems using dichlor or trichlor (Jensen & Johnson 1990, Canelli 1980, Wajon & Morris 1980, Whittle 1970).

Pesquisas de utilidade (AWWA Water Quality and Technology Division Disinfection Systems Committee 2000) indicam que N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD, Métodos Padrão 4500-Cl G e F) e titulação amperométrica (Métodos Padrão 4500-Cl D e E) os métodos são os dois mais comumente usados para medir os resíduos de cloro na planta e no sistema de distribuição (DS) (APHA et al. 2005), representando mais de 90% desse uso. Como os reagentes usados em DPD e métodos de titulação amperométrica reagem diretamente com FreeCl e POSSIVELMENTE cianuratos clorados, os métodos medem TOTCl e superestimam (ou seja, tendência positiva) o real residual de FreeCl presente em sistemas usando dicloro ou tricloro (Jensen & Johnson 1990, Canelli 1980, Wajon & Morris 1980, Whittle 1970). (grifo nosso)

Algumas ponderações:

- 1- Nota-se claramente que, apesar da publicação ser de 1 ano depois da primeira, as referências bibliográficas mantiveram na faixa dos 40 a 50 anos da época de publicação.
- 2- Utiliza a palavra “possivelmente” que não caracteriza a certeza.
- 3- Novamente é ressaltado que os métodos medem TOTCl (total chlorine concentration) e superestimam (ou seja, tendência positiva) a concentração real residual de FreeCl. Surge uma pergunta se avaliou o TOTCl como sabe que o incremento foi função do FreeCl (CRL)?
- 4- Afirma de modo claro que mais **de 90% das medições** de CRL são realizadas pelos métodos, mas na publicação de 2018 ressaltou que, o DPD é utilizado em **62% das plantas de produção de água potável e 87% dos DS – Sistema de Distribuição de água potável**.

Apenas como complementação da informação sobre estabilidade, essa realidade é comprovada pela pesquisa de FERNANDES (2009), que indica que a cinética de hidrólise do NaClO é mais rápida do que a do DCIS, com meias-vidas de 0,02 e <0,24 s, respectivamente. Em resumo, o NaClO é mais rápido 12 vezes que o DCIS na liberação do CRL, para liberar o HClO. Logicamente o seu residual reduz 12 vezes mais rápido.

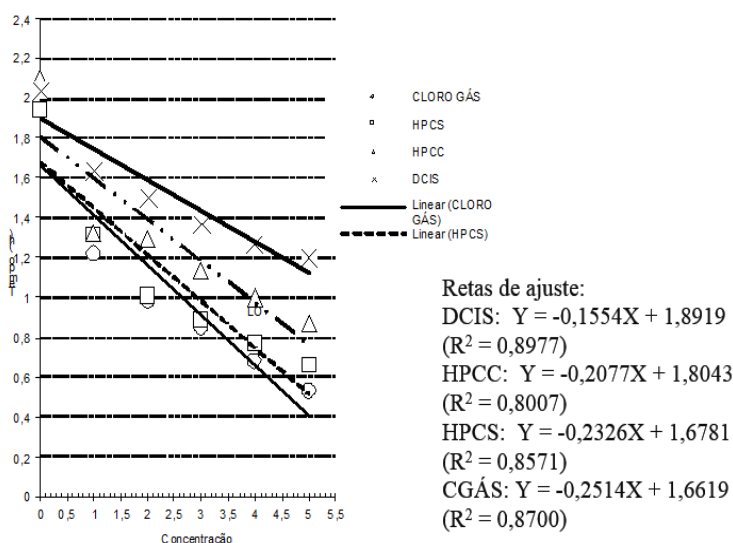
Em pesquisa realizada por TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTÁ (2002), cujos resultados são apresentados no **Quadro 51**, que após 5 horas de contato o cloro gás apresentou uma perda de 72%, hipoclorito de sódio apresentou uma perda de 66%, o hipoclorito de cálcio apresentou uma perda de 59%, enquanto o dicloroisocianurato de sódio 41% do seu princípio ativo; o que comprova a maior estabilidade do derivado clorado orgânico.

Com base nos dados do **Quadro 51**, traçaram-se os gráficos da “Concentração de CRL” versus “Tempo” (**Figura 17**), depois de plotados os dados, determinou-se reta de ajuste para cada derivado clorado. Com base nas equações das retas de ajuste, se calcula o tempo em que se alcança 0 (zero) ppm de CRL para cada derivado clorado. No tempo de 6,6 horas para o cloro gás, de 7 horas para o hipoclorito de sódio (HPCS), 8 horas para o hipoclorito de cálcio (HPCC) e de 12 horas para o dicloroisocianurato de sódio (DCIS), se alcança o menor nível de CRL. Os resultados mostram que o derivado clorado orgânico é mais estável, inclusive sua reta de ajuste possui um melhor coeficiente de correlação (R²).

QUADRO 51- 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).

Desinfecção da amostra com				
	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)
Tempo de contato	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.



Legenda: Concentração: Cloro residual livre – mg Cl₂.L⁻¹

Fonte: Adaptado de MACÊDO, 2003; MACEDO, 2004; MACEDO, 2016.

FIGURA 17 Gráfico representativo da concentração de cloro residual livre (CRL) em função do tempo, para cloro gás, hipoclorito de sódio (HPCS), hipoclorito de cálcio (HPCC) e dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

Segundo FERNANDES, CAMPOS, FERNANDES (2012) o dicloro e o tricloro funcionam como armazenadores de HClO, liberando-o lentamente. Os cloros orgânicos mantêm o nível de cloro baixo e constante no caso de piscinas, geralmente por 24h. No caso do NaClO na piscina, ou em qualquer outro meio aquoso, o HClO será liberado totalmente, atingindo altas concentrações inicialmente e, com o passar do tempo, decaindo até zero. O HClO é volátil e facilmente perdido para a atmosfera.

Veja mais algumas partes da publicação, com suas inconsistências.

Pag.4

Regarding DBP formation, slowing TOTCl demand may delay DBP formation if one assumes that DBP formation would be proportional to TOTCl demand. **The only study that has investigated DBP formation related to the use of dichlor or trichlor in drinking water was Feldstein et al. (1984).** This group conducted a preliminary evaluation of trihalomethane formation when adding H₃Cy to FreeCl, but they used chemical doses representative of outdoor swimming pool conditions rather than those typically used for drinking water. In addition, haloacetic acid formation was not studied. **Therefore, there is a need for expanded DBP studies related to the use of dichlor and trichlor under realistic drinking water conditions.**

Com relação à formação de DBP, desacelerar a demanda de TOTCl pode atrasar a formação de DBP se assumir que a formação de DBP seria proporcional à demanda de TOTCl. **O único estudo que investigou a formação de DBP relacionada ao uso de dicloro ou tricloro na água potável foi Feldstein et al. (1984).** Este grupo conduziu uma avaliação preliminar da formação de trihalometano ao adicionar H₃Cy ao FreeCl, mas eles usaram doses químicas representativas das condições da piscina ao ar livre, em vez daquelas normalmente usadas para água potável. Além disso, a formação de ácido haloacético não foi estudada. **Portanto, há uma necessidade de estudos expandidos de DBP relacionados ao uso de dicloro e tricloro em condições realistas de água potável.**

Pag. 15

.... In all cases except for the AES, the FreeCl methods actually measured the TOTC of FreeCl and chlorinated cyanurates; therefore, the magnitude of the bias was effectively the total chlorinated (grifo nosso)

Em todos os casos, **exceto para o AES (Amperometric Electrode System), os métodos FreeCl realmente mediram a concentração de TOTCl que é composta de FreeCl e cianuratos clorados**; portanto, a magnitude do viés foi efetivamente a concentração total de cianurato clorado.

Pag. 16

For the surface water studied in this research, a benefit was seen with dichlor (24% reduction) or trichlor (18% reduction) over FreeCl for HAA5 formation, but little benefit was seen for THM4 formation. Also, THM4 and HAA5 concentrations were linearly correlated with FreeCl DPD measured demand, indicating that a more stable residual may delay THM4 or HAA5 formation. Future Research should expand to additional surface and groundwaters to evaluate whether these trend hold over a variety of source waters, but the current results provide an essential first set of experiments under drinking water relevant conditions that directly compared FreeCl only, dichlor, and trichlor.

Para as águas superficiais estudadas **nesta pesquisa, foi observado um benefício com dicloro (redução de 24%) ou tricloro (redução de 18%) sobre o FreeCl para a formação de HAA5, mas pouco benefício foi observado para a formação de THM4.** Além disso, as concentrações de THM4 e HAA5 foram linearmente correlacionadas com a demanda medida de FreeCl DPD, **indicando que um resíduo mais estável pode atrasar a formação de THM4 ou HAA5. Pesquisas futuras devem se expandir para águas superficiais e subterrâneas adicionais para avaliar se essas tendências se mantêm em uma variedade de fontes de água,** mas os resultados atuais fornecem um primeiro conjunto essencial de experimentos em condições relevantes de água potável que compararam diretamente FreeCl apenas, dicloro e tricloro.

Vamos para ponderações:

5- Novamente repete a mesma frase de 2018: **“O único estudo que investigou a formação de DBP relacionada ao uso de dicloro ou tricloro na água potável foi Feldstein et al. (1984)”**.

Tenho novamente que afirmar, sem nenhuma dúvida **não fez uma revisão bibliográfica atualizada** para fazer as afirmações **“...à formação de DBP quando o ácido cianúrico está presente permanece um caminho para pesquisas futuras”**, basta fazer a leitura do **item 3.4.3.2** desse review, existem inúmeras publicações em diversas formas (Dissertações, Teses, artigos, livros) praticamente em todos os continentes, indicando que os **derivados clorados orgânicos formam menores níveis de DBP's** e somente para o referido autor existe a necessidade de **pesquisas futuras**. Será que todas as publicações citadas **estão equivocadas** e somente a publicação desse Autor estaria correta apesar das informações existirem há mais de meio século?

6- Novamente é ressaltado que **os métodos medem TOTCl (total chlorine concentration) e superestimam (ou seja, tendência positiva) a concentração real residual de FreeCl**. Surge uma pergunta: se avaliou o TOTCl como sabe que o incremento foi função do FreeCl (CRL)?

7- Os resultados da pesquisa confirmam, que, para as águas superficiais estudadas **na pesquisa, foi observado um benefício com dicloro (redução de 24%) ou tricloro (redução de 18%) sobre o FreeCl para a formação de HAA5, mas pouco benefício foi observado para a formação de THM4**.

A primeira incoerência é o resultado, pois o **tricloro por ter características ácidas forma menos DBP's que o dicloro**, resultados da pesquisa contradizem duas teses de doutorados e uma dissertação de mestrado, de época e pesquisadores diferentes (ALBANO, 2014; SUNDEFELD, 2012; SILVA, 2008) e a reação clássica halofórmica de formação de DBP's que precisa da presença da hidroxila (OH⁻). Outro fato importante é que a formação de DBP's está diretamente vinculada ao pH do meio aquoso, veja **item 3.4.2**.

5.2.1.2.1- Conclusões sobre o questionamento indicado nas publicações:

- 1- O referido autor **não fez uma revisão bibliográfica atualizada** sobre o assunto as referências que sustentam suas afirmações têm mais de 30 anos, existe referência bibliográfica que alcança os 50 anos da data de publicação.
- 2- Se avaliar o item **5.2.1.1- Algumas informações sobre o método DPD**, nota-se que, para iniciar o processo de avaliação do CRL é necessário um **agente oxidante** que seja capaz de oxidar a amina DPD e somente na próxima etapa com a presença do íon iodeto vai se iniciar a metodologia para avaliar as cloraminas. Logo, nessa forma de utilização do DPD a primeira cor que surgir, antes de adicionar o íon iodeto, se refere somente ao CRL.

Os chamados cloroisocianuratos, sem nenhuma dúvida, em função da presença da tautomeria e da sua estabilidade, tem um baixo poder de oxidação e **nas condições normais de utilização dos clorados orgânicos**, não teriam condições de oxidar a chamada amina DPD.

- 3- Outro questionamento surge: **Porque o Autor não fez a proposta de uma equação para ajustar/alcançar o valor correto? E/ou** indicava qual a % desse erro! Todos os dados estavam disponíveis para se criar uma relação para correção das “ditas” incertezas.
- 4- A referência utilizada na publicação para o processo DPD é o método da HACH COMPANY, mas a Precisão Estimada (%RSD)”, a incerteza das concentrações avaliadas, indicadas pela HACH COMPANY para o DPD colorimétrico varia de 1 a 2%, a máxima incerteza alcançada é de 7%.
- 5- Supondo que ocorra uma superestimação do valor avaliado, ou seja, o valor real é menor que valor detectado, basta considerarmos a proposta para o valor do CRL em 7,5-8% do teor de ácido cianúrico. Segundo LOWRY (2012) e RAMIREZ (2016), o **nível de CRL deve ser no mínimo de 7,5% dos níveis de CYA** (não ionizado). A referência WOJTOWICZ (2001a) indica em uma solução aquosa de pH = 7,5 onde a **concentração de CRL seja 8% do valor da concentração do CYA** (não ionizado).
- 6- A referência BLATCHLEY III, FALK, KUECHLER (2018) ressalta que, **a melhor relação entre CYA/CRL ≤ 20** , sendo a relação constante o CRL é também aproximadamente constante. Por exemplo, 40 ppm CYA deve-se manter no mínimo o nível de 2 mg CRL/L. Essa proposta ocorreu no Model Aquatic Health Code (MAHC) Network Webinar com o título “Cyanuric Acid: It’s Not Just About Crypto”, promovido por National Association of County and City Health Officials (NACCHO) em janeiro de 2018, nada foi citado da interferência na forma de controlar o CRL em função do uso dos clorados orgânicos.
- 7- Um aspecto que chama atenção é que apesar da publicação levantar questionamentos **todos os** órgãos, legislações, publicações metodológicas **continuam a indicar o processo DPD para avaliação do CRL**, mantendo a indicação há mais de 30 anos. Nota-se claramente que a(s) referida(s) publicação(ões) **não é(são) considerada(s) ou levada(s) a sério** por qualquer instituição pública ou privada.
- 8- Levando em consideração a publicação de 2018, do mesmo autor, ressalta-se que, o DPD é utilizado em **62% plantas de produção de água potável e em 87% DS – Sistema de Distribuição de água potável**, **não existe nenhuma indicação da ocorrência de qualquer surto ou contaminação em massa da população por qualquer microrganismo patogênico em função de falha no processo de desinfecção pela dosagem em níveis mais baixos** que os necessários para garantir a saúde pública.
- 9- Finalmente, em função das contradições encontradas o autor claramente **tem algum interesse comercial para levantar uma questão que foi indicada há mais de 47 anos**, apresentada em 1973 e publicada em 1974 (O’BRIEN, MORRIS, BUTLER, 1974), que, comprovadamente **não colocou e não coloca a saúde pública em risco**. Na visão **do autor desse review** por trás das publicações existe interesse comercial para incrementar a venda de algum produto/substância química **e/ou** de alguma metodologia para análise de CR para substituir o método DPD, criado em 1957, que está no mercado há muito tempo.

5.2.2- A(s) forma(s) de corrigir a interferência do ácido cianúrico no nível de CRL

Existem duas formas muito simples de fazer a correção referente a interferência do ácido cianúrico:

I- Segundo LOWRY (2012) e RAMIREZ (2016), o **nível de CRL deve ser no mínimo de 7,5% dos níveis de CYA.**

A referência WOJTOWICZ (2001a) indica em uma solução aquosa de pH = 7,5 onde **a concentração de CRL seja 8% do valor da concentração do CYA.**

Por exemplo, se o pH da solução aquosa for de 9,5 indica-se que o nível de CRL seja de 25% do valor da concentração de CYA. É importante ressaltar que essa indicação se refere a um monitoramento a cada hora.

II- A referência BLATCHLEY III, FALK, KUECHLER (2018) ressalta que, **a melhor relação entre CYA/CRL ≤ 20**, sendo a relação constante o CRL é também aproximadamente constante. Por exemplo, 40 ppm CYA deve-se manter no mínimo o nível de 2 mg CRL/L (Quadro 52).

Essa proposta ocorreu no Model Aquatic Health Code (MAHC) Network Webinar com o título *“Cyanuric Acid: It’s Not Just About Crypto”*, promovido por National Association of County and City Health Officials (NACCHO) em janeiro de 2018.

QUADRO 52- Valores do CRL considerando a relação entre CYA/CRL ≤ 20.

Concentração de ácido cianúrico (CYA) (ppm)	CRL (mg Cl ₂ /L) (Cloro residual Livre)	Concentração de ácido cianúrico (CYA) (ppm)	CRL (mg Cl ₂ /L) (Cloro residual Livre)
20	1	60	3,0
30	1,5	70	3,5
40	2,0	80	4,0
50	2,5	90	4,5

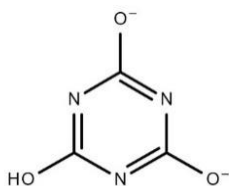
Fonte: BLATCHLEY III, FALK, KUECHLER, 2018.

5.3- Reação de cianuratos com metais em águas de piscinas

Existe a possibilidade de formar dois complexos metálicos com cianuratos, o cianurato de cobre e de manganês, que podem trazer cor às superfícies e/ou somente para a água. É importante ressaltar que não existem publicações científicas em revistas independentes sobre o assunto.

Ressalta-se que a formação desses complexos exige condições muito especiais, ou seja, águas que estão com características totalmente diferentes das indicadas para águas de piscinas.

O **cianurato de cobre II** (C₃HCuN₃O₃) é encontrado quando a concentração de cobre na piscina é muito alta e reage com ácido cianúrico.



110

OBS.: Segundo pesquisa de HART, SKELTON, WHITE (1992) que realizou com análise química, uma determinação da estrutura de raios X de cristal única do depósito lilás de uma piscina, mostra o depósito como o composto de estrutura cristalina **Na₂Cu(C₃H₂N₃O₃)₄·6H₂O** (Disodium Copper(II) Tetrakis(isocyanurate) Hexahydrate) (CPOCLASS, 2019).

As condições para que se forme o cianurato de cobre são (POOLMOLDSOLUTIONS, 2014):

1. **pH alto** - mais de 7,8.
2. **Alta Alcalinidade Total (TA)** - mais de 150 ppm.
3. **Nível de ácido cianúrico alto** acima de 100 ppm na forma ionizada.
- 4- **Cobre na água superior a 0,5 ppm**. O cobre pode vir de uma variedade de fontes: tubulação doméstica, aquecedor de piscina, certos algicidas e sistemas ionizantes e do processo corrosivo.

Segundo WHO (2017) manchas em louças sanitárias e roupas podem ocorrerem concentrações de cobre acima de 1 mg/L. Em níveis acima de 5 mg/L, o cobre também confere cor e sabor amargo indesejável à água. Embora o cobre possa dar origem ao sabor, deve ser aceitável com o valor de referência baseado na saúde de 2 mg/L.

A corrosão em piscinas com água salgada pode ser a fonte de cobre que ajuda a desencadear o cianurato de cobre, é por isso que os especialistas aconselham instalar um ânodo de sacrifício. Este dispositivo é feito de uma pequena barra de zinco, que tem um potencial de oxidação maior que outros metais, então a corrosão galvânica atinge em primeiro lugar o zinco, poupando escadas, anéis de luz e outros componentes metálicos da degradação, com a vantagem de que o zinco não faz depósitos coloridos e não mancha o controle pode ser realizado por avaliação organoléptica do desgaste da barra de zinco (Adaptado TRAYLOR, 2018).

Os complexos de cobre e/ou manganês são manchas minerais. Ambos são roxos. Mas existem diferenças importantes, o manganês inicialmente não afetará o acabamento interno. Os baixos níveis de cálcio, dureza baixa, mantêm o cianurato de manganês em estado de suspensão, emprestando à água um tom lilás. No entanto, pode manchar a superfície se não for tratada. Outra coisa que separa o manganês do cobre é a cor, o manganês também pode aparecer preto ou cinza na água ou no gesso (Adaptado TRAYLOR, 2018).

Quanto ao manganês existem questionamentos sobre a formação do complexo cianurato de manganês, em função de que a cor roxa se caracteriza pelo manganês quando ele está com número de oxidação +7, como no KMnO_4 , permanganato de potássio. Veja a seguir algumas informações científicas sobre o elemento manganês.

A configuração eletrônica dos elementos do grupo do manganês, na tabela periódica, é d^5s^2 . O maior estado de oxidação possível é (+VII), quando todos os elétrons são utilizados para formar ligações. O Mn é o elemento que exibe a maior taxa de estados de oxidação, indo de (-III) a (+VII). O estado (+II) é mais estável e mais comum, sendo o íon Mn^{2+} encontrado em sólidos, em solução e em complexos. Contudo, em meio alcalino, o íon Mn^{2+} é facilmente oxidado a Mn(+IV). O íon no estado de oxidação (+IV) é encontrado no principal minério de manganês, a pirolusita, MnO_2 . O elemento no estado de (+VII) é encontrado no KMnO_4 , um dos agentes oxidantes mais fortes em solução.

Muitos complexos de manganês são conhecidos, mas, predominantemente no estado de oxidação +2, não existem citações de complexos de manganês com número de oxidação +7. Os complexos mostram uma fraca coloração, os complexos Mn^{2+} octaédricos são geralmente de cor amarelo-verde e os com conformação tetraédrica são rosa pálido.

Em função dessas características químicas, entendo que, é quase impossível a formação de complexo de cianurato de manganês em águas de piscinas.

5.4- Qual o valor indicado de ACY nas águas das piscinas 100 ou 200 mg de ACY/L?

5.4.1- Origem da informação de nível de 200 mg ACY/L

A esdrúxula NORMA ABNT NBR 16570 (ABNT, 2019) relativa a Isocianuratos clorados — Aplicação em saneamento básico — Especificação técnica, amostragem, métodos de ensaio e requisitos, apresenta o texto abaixo, transcrito “*ipsis litteris*”.

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.

5.4.2- Os FAKES NEWS: a ESTÓRIA da superestabilização (Chlorine Lock) e a toxicidade

A afirmação que os níveis de ácido cianúrico acima de 200 mg/L provocam uma situação conhecida como “bloqueio de cloro”, pode ser considerada um tremendo fake-news do conhecimento. O texto a seguir é todo copiado “*ipsis litteris*” do Livro Piscina – Água & Tratamento & Química, 2ª. edição.

Denomina-se superestabilização a presença em excesso do ácido cianúrico, cuja terminologia americana denomina de “*chlorine lock*” ou “*over-stabilized*”. A presença em excesso do ácido cianúrico impede a ação do ácido hipocloroso (HClO) sobre os microrganismos (MACEDO, 2009).

No início da década de 90, algumas referências citavam que em concentrações superiores a 400 mg.L⁻¹, poderia levar ao chamado “bloqueio do cloro”, que significa a perda das propriedades de desinfecção do cloro, como já citado anteriormente (MACEDO, 1992). A referência OCCIDENTAL (2004) ressalta que se clorado orgânico for usado rotineiramente, o ácido cianúrico se acumulará em níveis superiores a 100 ppm. Indica que fizeram extensos testes que mostraram que níveis acima de 300 ppm de ácido cianúrico são aceitáveis.

A origem da teoria do “Chlorine Lock” pode ser encontrada em pesquisas realizadas por ANDERSEN (1965), FITZGERALD, DERVARTANIAN (1967) realizadas em um ambiente controlado usando água destilada e bactérias cultivadas artificialmente. Em ambos existem relatos de que o ácido cianúrico reduziu a atividade bactericida do cloro. Afirmam que o tempo de morte de 99% da bactéria *Streptococcus faecalis* em 0,5 ppm de cloro a pH 7,4 e 20°C foi inferior a 15 segundos na ausência de CYA. Com 25 ppm de ácido cianúrico presente, 0,5 ppm de cloro, no mesmo pH e temperatura, demorou 4 minutos para atingir a mesma redução dos níveis de microrganismo. Com 100 ppm de CYA, o tempo aumentou para 12 minutos.

Em resumo, a ideia da possibilidade de ocorrer a superestabilização surge quando em testes realizados com água destilada indicaram uma queda do efeito bactericida do

cloro à medida que a concentração de ácido cianúrico aumentava. Testes posteriores realizados na prática em águas de piscinas **não indicaram a queda** do poder bactericida do cloro (MAIERÁ, 1999).

Na Inglaterra é permitido o uso de dicloro, tricloro e ácido cianúrico, desde que o residual **de ácido cianúrico não exceda 400 ppm**, segundo a carta ref. WS/330/163, de 7/02/1977, do Department of the Environment, Londres, Inglaterra [WS/330/163 (1977) apud GRUBER, 2003].

Com relação ao nível de 100 ppm de ácido cianúrico, na época, ele era correlacionado com questões de saúde pública, pois a concentração em nível superior a esse valor, é proibida por alguns Departamentos de Saúde de Estados Americanos, mas não que esse nível tenha correlação com a superestabilização. Deve-se ressaltar que, existem Estados Americanos cujos Departamentos de Saúde aceitam até 200 ppm [COSTANZO (1998) apud GRUBER, 2003].

A pesquisa de LINDA, HOLLENBACH (1978) apud GRUBER (2003) que discutiu a eficácia bactericida dos isocianuratos incluindo inúmeros trabalhos científicos, testes de laboratório e de campo, chegou às seguintes conclusões: **(1)** o ácido cianúrico em residuais de pelo menos 200 ppm não afetam a eficiência bactericida do cloro e em alguns casos até a aumenta; **(2)** reduz significativamente a perda de cloro por ação da luz ultravioleta; **(3)** que os isocianuratos clorados são biocidamente equivalentes aos cloros inorgânicos ou outros desinfetantes aceitos; **(4)** que o ácido cianúrico diminui o efeito bactericida do cloro em água destilada, **mas que esse efeito se torna insignificante nas condições reais da água de piscinas**; **(5)** que o nível do residual de cloro livre é o fator principal para manter desinfecção satisfatória e o mínimo de 1,0 ppm de cloro livre foi sugerido; **(6)** que o cloro combinado (cloraminas) é um desinfetante ineficiente e deve ser minimizado por supercloração frequente; **(7)** que a operação bem sucedida de piscina requer manutenção das faixas adequadas de parâmetros como pH e alcalinidade, que podem comprometer a eficácia biocida, e que em adição ao tratamento químico adequado, um bom sistema mecânico (bomba e filtro) é imprescindível, assim como manutenção contínua.

Um aspecto técnico importante se refere à diferença existente entre o processo de adicionar o ácido cianúrico “puro” (não-dissociado) diretamente na água e o processo de adicionar uma substância que vai dissociar-se e na continuidade de reações, um dos íons resultantes da dissociação venha interagir com um outro íon presente no meio levando a formação do ácido cianúrico.

O pH da solução saturada de ACY em água (20°C) varia de 3,8–4,0 existe um equilíbrio do ácido cianúrico com diversos cianuratos no processo de hidrólise. Esse equilíbrio em várias formas interfere na dissociação do ácido cianúrico e permite valores diferentes para a constante de dissociação, em função do pH do meio [OXYCHEM (1997) apud KUZNESOF, 2004; WOJTOWICZ, 2001b; WAHMAN, 2018]. Para fazer alguns cálculos será considerada a “constante de dissociação” do ácido cianúrico com valor de $1,0715193 \times 10^{-7}$ (25°C, $pK_a = 6,97 \pm 0,012$) (WAHMAN, 2018).

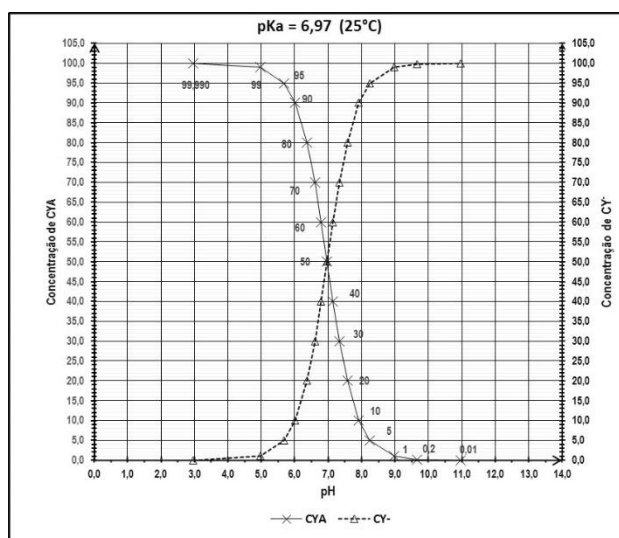
Ao calcular o pK_a , que corresponde ao pH em que 50% das moléculas do ácido estarão na forma não-dissociada e 50% estarão na forma dissociada, encontra-se o valor de pH igual a 6,97, nas condições especificadas. Isso significa, que ao levar o pH da água para valores próximos de 6,97 consegue-se que, 50% das moléculas de ácido cianúrico estejam na forma não-dissociada. Essa é a forma que ele se encontra quando é

adicionado diretamente ao meio aquoso com o intuito de estabilizar uma solução de derivado clorado de origem inorgânica; quando se aumenta o pH desloca-se o equilíbrio levando a uma maior presença do íon cianurato (MACEDO, 2009).

Utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch realiza-se cálculos para relacionar o pH com as % de ácido cianúrico não ionizado (ACY) e % de ácido cianúrico ionizado (CY⁻), os resultados são apresentados no Quadro 53 e na Figura 18.

QUADRO 53-Valores do pH correspondente as % de ácido cianúrico não ionizado (ACY) e % de ácido cianúrico ionizado (CY⁻).

pH	CYA	CY ⁻
2,97	99,99	0,01
4,97	99	1
5,69	95	5
6,02	90	10
6,37	80	20
6,60	70	30
6,79	60	40
6,97	50	50
7,15	40	60
7,34	30	70
7,57	20	80
7,92	10	90
8,25	5	95
8,97	1	99
9,67	0,2	99,8
10,97	0,01	99,99



Fonte: MACEDO, 2019.

FIGURA 18- Gráfico dos valores do pH correspondente as % de ácido cianúrico não ionizado (ACY) e % de ácido cianúrico ionizado (CY⁻).

As referências bibliográficas MACEDO (2003; 2003a, 2009, 2019), POOLANDSPA (2020), POOLPLAZA (2018) e NITT (2018), afirmam que o nível recomendado para o ácido cianúrico varia de 30 a 50 ppm, com um máximo de 100 ppm e indicam um mínimo de concentração de 10 ppm, ressaltam que, o efeito de concentração acima de 400 ppm de ácido cianúrico está vinculado **com o excesso de sólidos totais dissolvidos (TDS)** ou com o cloro combinado (cloraminas inorgânicas) e não com o efeito denominado “chlorine lock”.

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.

Segundo OCCIDENTAL (2004) os produtos de cloro estabilizado foram introduzidos em meados da década de 1960. Desde então, fornecedores de produtos competitivos têm feito campanhas anti-cloro estabilizado. Ao longo dos anos, eles deram uma série de razões alegadas para limitar o uso de ácido cianúrico (CYA) e isocianuratos clorados em piscinas.

O tema utilizado com frequência é algo como: *“Não há problema em ter níveis de CYA de 50-100 ppm para prolongar a vida útil do cloro livre, mas não é bom usar cloro estabilizado porque resultará em alto (>100 ppm) CYA concentrações que irão bloquear o cloro livre e torná-lo ineficaz”*. Sentimos que, devido à situação competitiva, esta campanha anti-CYA distorceu os fatos (OCCIDENTAL, 2004).

A seguir apresenta-se alguns cálculos que mostram a impossibilidade de se alcançar a superestabilização, considerada a “constante de dissociação” do ácido cianúrico com valor de $1,0715193 \times 10^{-7}$ (25°C, pKa = $6,97 \pm 0,012$).

Apenas para completar a informação, avalia-se a presença de ácido cianúrico não dissociado no pH de 7,57 que corresponde à água de piscinas. Como comprovado no Quadro 53 encontra-se em torno de 80% na forma dissociada (Cianurato) e de 20% de ácido cianúrico (ACY) não dissociado.

Por exemplo, para cada 100 mg de ácido cianúrico puro/L na água, no pH 7,57 teremos 80 mg na forma de cianurato e 20 mg na forma de ácido cianúrico não dissociado. Veja a seguir um cálculo, para que se possa ter 200 mg/L de ácido cianúrico não dissociado (puro) na água de uma piscina (MACEDO, 2003, 2003a, 2009).

100 mg AC puro ----- 20 mg/L de AC não dissociado na água
X mg ----- 200 mg/L de AC não dissociado na água

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

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** e que possa existir a dita “Superestabilização”.

OBS.: Não existe nenhuma possibilidade de se alcançar na água de uma piscina essa concentração de ácido cianúrico.

O segundo aspecto que deve ser ressaltado é com referência a toxicidade, supondo que uma criança vá beber 2 L de água em um dia, o pH da água em 7,57, ela estaria ingerindo 1,9 mg de ácido cianúrico, mas, apenas 20% do ácido cianúrico estaria na forma NÃO ionizada. Logo, existe a ingestão de 0,38 mg de CYA/2 L de água em um dia, ou 0,19 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, para alcançar essa massa de CYA ela teria que ingerir $[(450 \text{ mg CYA/dia}) / (0,19 \text{ mg CYA/L})]$, um volume de água igual a **2.368 L em dia**.

Se levar em consideração o volume indicado pelo OMS (WHO, 2004, 2008) de **1 litro por dia para uma criança**, ela para alcançar a concentração máxima de ACY de acordo com OMS (WHO, 2008) teria que ingerir um volume de água igual a **4.736 L em um dia**.

O que claramente não seria possível!!!

OBS.: Em resumo, **é impossível alguém ingerir, em um dia, os volumes de água calculados**. Logo, é impossível que alguém passe mal ou tenha algum efeito adverso com a ingestão de alguma água com a presença de ácido cianúrico proveniente do processo de desinfecção com um derivado clorado orgânico ou seja intoxicado por estar praticando atividades aquáticas em uma piscina na qual exista o ácido cianúrico.

Outra comprovação incontestável de que os cianuratos não são tóxicos, se prende ao fato de que o monitoramento da ingestão de água por usuários de uma piscina é realizado pelo teor de ácido cianúrico na urina. As pesquisas para avaliação da água ingerida nas atividades de natação utilizaram como referência o ácido cianúrico, que tem a função de estabilizar o cloro residual livre (CRL). Também se comprovou que o ácido cianúrico **não é absorvido pela pele** e, se engolido, **passa pelo corpo sem metabolizar** (EVANS, WYMER, BEHYMER, DUFOUR, 2006).

As referências de BRIGGLE, ALLEN, DUNCAN, PFAFFENBERGER (1981) e ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER (1982) iniciaram as pesquisas para avaliar absorção e excreção de ácido cianúrico através da urina após atividades de natação em piscinas cuja água é tratada por dicloroisocianurato de sódio.

Nesse estudo de ALLEN, BRIGGLE, PFAFFENBERGER (1982) foram realizados uma série de experimentos para mostrar que o ácido cianúrico poderia ser usado para medir a ingestão de água pelos nadadores. 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. Além disso, em 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. 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).

Os estudos realizados para determinar se os clorisocianuratos poderiam ser tóxicos para os nadadores demonstraram, de forma inequívoca que **não existia nenhum risco de toxicidade** e que o **ácido cianúrico ingerido passou pelo organismo sem metabolização**. Com base nesse fato determinou-se a quantidade de água ingerida durante a atividade de natação.

Segundo a referência bibliográfica WHO (2006) a pesquisa com maior coerência foi o estudo piloto de DUFOUR, EVANS, BEHYMER, CANTÚ (2006). Como já citado, a pesquisa usou análise de amostras de urina, coletadas após 24 horas, fornecida por nadadores.

Também coletou amostras da água da piscina com processo de desinfecção que utiliza dicloroisocianurato de sódio e analisou concentrações de ácido cianúrico.

A pesquisa de DUFOUR, BEHYMER, CANTÚ, MAGNUSON, WYMER (2017) confirma que o volume de água ingerida pelos nadadores durante a natação é de grande interesse para os indivíduos que desenvolvem avaliações de risco usando avaliação quantitativa do risco microbiano ou abordagens epidemiológicas. Ressalta ainda, que a utilização de água de piscina desinfetada com dicloroisocianurato de sódio para determinar a quantidade de água ingerida pelos nadadores durante a atividade de natação implicou em resultados significativos para a pesquisa.

O estudo confirma ainda que o dicloroisocianurato de sódio, está em equilíbrio com o CRL (Cloro Residual Livre) e o ácido cianúrico na água da piscina. Outro aspecto inovador desta pesquisa é que em função do tratamento, **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. A concentração de ácido cianúrico numa amostra de urina de 24 horas tem correlação com a concentração desse biomarcador na água da piscina e pode ser utilizado para calcular, de forma segura, a quantidade de água ingerida durante as atividades de natação. Finalmente cabe ressaltar que a **USEPA** (U.S. Environmental Protection Agency) através do chamado Office of Research and Development Publications (Escritório de Publicações de Pesquisa e Desenvolvimento) e **WHO** (World Health Organization) reconhecem os resultados e validam as pesquisas apresentadas anteriormente.

SURGE A PERGUNTA: “Como uma substância que não é metabolizada no organismo, é completamente excretada em 24 horas pode ser tóxica??”

INFORMAÇÃO GERAL

Essas informações são para todos que na ânsia de criar dificuldade e restringir o acesso a documentos, que podem contradizer as suas posições e ideias, tentam **criar falsas restrições para a divulgação de informações de interesse público** principalmente quando envolve a segurança a saúde.

Todos os documentos apresentados a seguir são públicos, é importante ressaltar nesse momento que a **Lei nº 9.610/1998** (BRASIL, 1998) que altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências:

→ Art. 1º preconiza que esta Lei regula os direitos autorais, entendendo-se sob esta denominação os direitos de autor e os que lhes são conexos.

→ **Art. 7º, no §3º** ressalta que no **domínio das ciências**, a proteção recairá sobre a forma literária ou artística, **não abrangendo o seu conteúdo científico ou técnico**, sem prejuízo dos direitos que protegem os demais campos da propriedade imaterial. Logo, informações que envolvem **características químicas de substâncias**, por exemplo, como níveis indicados de propriedades físico-químicas e níveis de toxicidade, não estão sobre a égide de direitos autorais, pois são **conteúdo científico e/ou técnico** e são conhecimentos **de domínio e interesse público**, principalmente quando expõe a saúde pública.

→ O art. 8º considera que **não são objeto de proteção como direitos autorais** de que trata esta Lei: **as idéias, procedimentos normativos** e os textos de tratados ou convenções, leis, decretos, regulamentos, decisões judiciais e **demais atos oficiais**.

→ Finalmente no Capítulo IV - Das Limitações aos Direitos Autorais

→ **Art. 46º** ressalta que **não constitui ofensa aos direitos autorais** no item III - **a citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação**, de passagens de qualquer obra, **para fins de estudo, crítica ou polêmica**, na medida justificada para o fim a atingir, **indicando-se o nome do autor e a origem da obra**.

5.4.3- A Estória da origem da proposta para o nível de 200 mg ácido cianúrico/L no Brasil

Como já citado, essa informação foi trazida/citada na Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019), voltada para saneamento básico, com base em um único documento da World Health Organization (WHO), Guidelines for Safe Recreational Water Environments Swimming Pools and Similar Environments. Volume 2 (WHO, 2006), com uma estranha característica, o valor 200 mg ACY/L é citado apenas uma vez e não existe nenhuma indicação de qualquer referência bibliográfica ou estudo para sustentar a informação.

84 GUIDELINES FOR SAFE RECREATIONAL WATER ENVIRONMENTS

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 causa uma situação conhecida como "bloqueio de cloro", mesmo quando em níveis muito elevados de cloro ficar totalmente bloqueado com o ácido cianúrico (estabilizador) e indisponível como desinfetante; ENTRETANTO, isso não ocorre abaixo dos níveis de ácido cianúrico de 200 mg/l. SIGNIFICA, NO ENTANTO, 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 EXCEDA 100 mg/L.

No documento, claramente tendencioso, publicado por SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) utilizado como referência para orientar o texto da Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019), 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":

Página 9 de 45 Norma NBR 16570/2019 (ABNT, 2019)

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)."

Na avaliação do documento de SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) não se encontra, nenhuma vez, qualquer recomendação ou citação de que "É RECOMENDADO QUE OS NÍVEIS DE CIANURATO NÃO EXCEDER 100 mg/L", apesar da referência citada WHO (2006), ser citada **6 (seis) vezes**.

Veja a seguir transcrição “*ipsis litteris*” da citação na referência WHO (2006), onde ocorre a indicação relativa ao nível de ácido cianúrico, com relação a 100 mg/L, informação que se repete por várias vezes.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Swimming Pools and Similar Environments*. Volume 2. 2006. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2016.

EXECUTIVE SUMMARY

xvii

Where chlorinated isocyanurates are used, levels of Cyanuric acid in pool water should not exceed 100 mg/l.

Os níveis de ácido cianúrico devem ser mantidos entre 50 e 100 mg/l para não interferir na liberação de cloro livre, e é recomendado que os níveis não excedam 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.

Os níveis de ácido cianúrico devem ser mantidos entre 50 e 100 mg/l para não interferir na liberação de cloro livre, e é recomendado que os níveis não excedam 100 mg/l.

CHAPTER 5. MANAGING WATER AND AIR QUALITY

95

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.

Se as fontes de cloro são compostos de isocianurato clorado, o nível de ácido cianúrico também deve ser monitorado e controlado; se ficar muito alto (ACIMA DE 100 mg/l), AS CONDIÇÕES MICROBIANAS PODEM SE TORNAR INSATISFATÓRIAS e é necessário aumentar a diluição de água doce.

Na referência WHO (2006) a informação que os níveis de ácido cianúrico **não devem exceder 100 mg/l** é citada **pelo menos 4 (quatro) vezes, É COMPLETAMENTE IGNORADA** pela publicação de SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) e completamente ignorado pela Norma **NBR 16570/2019** (ABNT, 2019).

Inclusive a não inclusão/omissão dessa informação **coloca o processo de desinfecção química em risco**, pois ele deve garantir a não veiculação de doenças de origem hídrica, como afirma a referência bibliográfica WHO (2006) no texto valores acima de 100 mg/L podem caracterizar **condições microbianas insatisfatórias**.

A publicação SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) **sem indicar qualquer outra referência bibliográfica** que sustente uma afirmação indica a existência do chamado “bloqueio de cloro”. Como já citado em item anterior, com base em

cálculos estequiométricos, a ocorrência do tal “bloqueio de cloro” é na verdade um **Fake-News do conhecimento**.

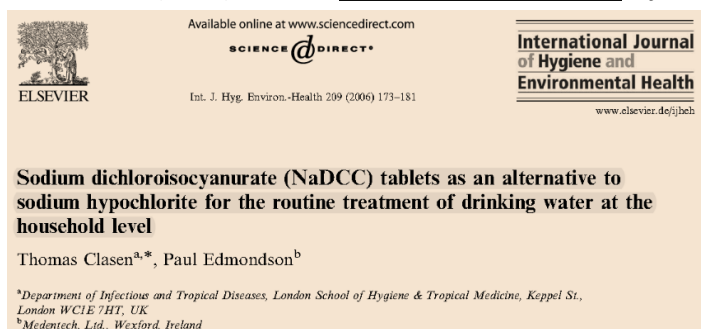
Apesar de inúmeras publicações o referido **Fake-News** é também completamente ignorado pela Norma **NBR 16570/2019** (ABNT, 2019), e por aqueles que de forma **irresponsável simplesmente apoiaram** a publicação de um FAKE-NEWS em uma Norma da ABNT.

Página 33 de 45 SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016)

- **“Bloqueio de cloro”**: A formação do ácido cianúrico como resíduo pode levar ao acúmulo de ácido cianúrico na água, que dificilmente pode ser removido. Níveis elevados de ácido cianúrico (acima de 200 mg/L) podem causar a redução da quantidade de cloro livre disponível, e **consequente redução da atividade antimicrobiana**; (grifo nosso)

Nesse texto novamente mostra uma completa falta de imparcialidade, quando cita que se preocupa com a redução da atividade antimicrobiana, mas, a referência WHO (2006) ressalta que, **“... (ACIMA DE 100 mg/L), AS CONDIÇÕES MICROBIANAS PODEM SE TORNAR INSATISFATÓRIAS”**, a informação é completamente ignorada/esquecida pelos autores do trabalho e por **alguns membros da comissão** que simplesmente atuaram de forma irresponsável para aprovação da Norma **NBR 16570/2019** (ABNT, 2019).

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



Nessa publicação os pesquisadores CLASEN e EDMONDSON (2006) comparam o NaDCC (dicloroisocianurato de sódio) como uma alternativa para substituir o hipoclorito de sódio, essa pesquisa é uma confirmação da Tese de Doutorado de MACEDO (1997) e inclusive os pesquisadores brasileiros **são referências bibliográficas**.

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.

Pág.174

Bound with Cyanuric acid, however, the compound presents certain advantages over NaOCl as a water disinfectant (Macedo and Barra, 2002).

Ligado ao ácido cianúrico, entretanto, o composto apresenta certas vantagens sobre o NaOCl como desinfetante de água (Macedo e Barra, 2002).

Pág.175

...hypochlorites, being alkaline, tend to disadvantageous y increase the pH and, therefore, the dissociation of HOCl (Macedo and Barra, 2002).

...hipocloritos, por serem alcalinos, tendem a aumentar o pH de forma desvantajosa e, portanto, a dissociação do HOCl (Macedo e Barra, 2002).

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).

...A estabilidade e retenção da atividade do cloro tem sido citada como uma vantagem do NaDCC não apenas sobre o NaOCl, mas também sobre outros doadores de cloro livre (Macedo e Barra, 2002)...

Pág.175

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

Os investigadores descobriram que o NaDCC é vantajoso para o NaOCl na produção de trihalometanos (Macedo, 1997).

Veja a interessante forma de posicionar os autores **SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016)** ao omitir **o verdadeiro autor de algumas partes que copiaram** da referência CLANSEN, 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...(CLANSEN, 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).

Note que o texto é **idêntico**, falta somente citar MACEDO, BARRA (2002) **apud** CLANSEN, EDMONDSON (2006).

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 (CLANSEN, 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).

Novamente, o texto é **idêntico**, falta somente citar MACEDO, BARRA (2002) **apud** CLANSEN, EDMONDSON (2006).

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 NaOCl (CLANSEN, EDMONDSON, 2006).

CLASEN, EDMONDSON (2006) Pág.175

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

A informação do texto original é **a mesma**, falta somente citar MACEDO (1997) **apud** CLANSEN, EDMONDSON (2006), pois essa afirmação é **a principal conclusão da tese de 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 cianurato não deveriam exceder 100 mg/l** e **não poderia citar** qualquer **referência de MACEDO**, pois qualquer uma das situações iria descaracterizar, seria contrária a indicação do nível do ácido cianúrico em **200 mg ácido cianúrico/L**. Essa situação comprova a completa **falta de imparcialidade dos autores** quanto a sua revisão bibliográfica no que tange ao valor de 200 mg/L e no que tange a omitir as publicações do pesquisador MACEDO, pois as publicações desse autor comprovam **de forma inquestionável** que o valor indicado para o nível de ácido cianúrico é 100 mg/L.

O referido documento SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016), se hoje apresentado, o valor de 200 mg ACY/L, seria novamente questionado pela referência bibliográfica BOBADILLA, GONZÁLEZ, LORZA, GÓMEZ (2019), já citada anteriormente, que, indica como origem para o valor no nível de 100 ppm de ácido cianúrico a publicação de MACÊDO (2003) - “*O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização*”, que se tornou referência para as publicações posteriores.

Se comprova que todas as informações anteriores, quanto a **tendenciosa indicação de 200 mg/L** para uma Norma criada para a área de **saneamento básico**, em função de que o tratamento para obtenção de água de reuso, de água potável, **é de fluxo contínuo** e **não existe nenhuma razão** para se preocupar com níveis de ácido cianúrico, tanto que sequer é citado esses níveis nas legislações pertinentes.

Outro fato surpreende, é que, para a publicação de SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) não interessa a informação que se encontra na própria referência WHO (2006), por eles utilizada por 6(seis) vezes, onde claramente afirma, valores **ACIMA DE 100 mg/L, as condições microbianas podem se tornar insatisfatórias**, ou seja, para os autores SELMI, CORREA, ZAMBRONE (2016) o mais importante é valor referência de **200 mg ácido cianúrico/L** e que a segurança do processo de desinfecção pouco importa.

A referência a ser utilizada deveria ser **“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)**.

O trabalho de GRUBER, LI (2003), mostra que, para uma piscina de 75 m³, contendo uma concentração inicial de ácido isocianúrico de 50 ppm, à qual se adicionam 400 g de tricloro por semana. A concentração de ácido isocianúrico só atingirá **o valor máximo recomendável de 150 ppm após 10 anos**.

Quanto a NORMA ABNT NBR 16570(ABNT,2019) **relativa a Isocianuratos clorados — Aplicação em saneamento básico — Especificação técnica, amostragem, MÉTODOS DE ENSAIO e requisitos, para saneamento básico**, novamente, veja o texto abaixo, transcrito *“ipsis litteris”*.

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.

Inicialmente é preciso ressaltar que apesar da NORMA ABNT NBR 16570(ABNT,2019) ser direcionada para **água de reuso, no reuso indireto, nos processos de recloração**, a única referência reportada é vinculada a área de piscinas, **“Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Swimming Pools and Similar Environments”**(WHO, 2006). O motivo dessa única indicação é fácil de se entender, **não existe nenhuma outra referência bibliográfica** que ressalta qualquer informação sobre limite de 200 mg/L.

Na NORMA ABNT NBR 16570(ABNT,2019) deveria utilizar referência da área de saneamento básico, deveriam ter consultado o documento **“Guidelines for Drinking-water Quality fourth Edition incorporating the first addendum”** (WHO, 2011, 2017), voltado para a **área de saneamento básico**, mas, o grande problema é que nesse documento a indicação do nível de ácido cianúrico é **40 mg/L (40.000 µg/L)**. Se essa referência fosse utilizada como referência **não se poderia incluir** no texto a afirmação **“o bloqueio de cloro”** vinculada a 200 mg/L, o que **para ALGUNS participantes do grupo**, que aprovou a dita NORMA ABNT NBR 16570(ABNT,2019), o mais importante era incluir/afirmar que existia o dito **“bloqueio de cloro”**, mas, essa afirmação somente existe no documento de 2006, por isso, a opção por um documento voltado a área de águas de piscinas como referência para uma norma para a área de saneamento básico.

Na Portaria de Consolidação nº 5 - Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (BRASIL, 2017), no Art. 39, ressaltava que, a água potável deve estar em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade expresso no Anexo 10 do Anexo XX. (Origem: PRT MS/GM 2914/2011, Art. 39), no §1º

recomendava que, no sistema de **distribuição**, o pH da água seja mantido na faixa de **6,0 a 9,5**. Na Portaria GM/MS Nº 888/2021 (BRASIL, 2021), **em vigor**, a faixa de pH indicada é de 6,0 a 9,0. Nas águas de piscinas o pH varia de **7,2 – 7,8 (faixa ideal de 7,4-7,6)**.

Na ABNT NBR 16570 (ABNT, 2019), ressalta que, na água de reuso, no reuso indireto e 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.

A situação é tão absurda que a indicação de valores **de pH inferior a 4**, contraria até a utilização da água de reuso, provenientes de efluentes sanitários tratados, pois, todas as publicações indicam valores que variam para o **pH de 6 a 9** (USEPA, 2012; ABNT, 1997).

A **ABNT NBR 16570** (ABNT, 2019) indica para “**especificação técnica, AMOSTRAGEM, MÉTODOS DE ENSAIO e requisitos**”, chama atenção o texto a seguir transcrito “*ipsis litteris*”:

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)

Logo, depois que adiciona um isocianurato clorado na água, **ele sofre hidrólise**, no meio aquoso **não existe mais isocianurato clorado**, resta somente o **HClO** e o **ácido cianúrico** (na forma não ionizada e ionizada dependendo do pH).

Pergunta-se:

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?

Em resumo essa norma **não tem nenhuma validade como referência para o mercado, já nasceu morta e é completamente ineficaz**, pois não se enquadra para nenhuma aplicação, sequer para água de reuso, claramente foi uma **completa perda de tempo e até irresponsável a postura** daqueles que optaram por apoiar a criação de uma norma da ABNT que não contempla nenhuma aplicação e ainda indica valor de concentração de parâmetro químico de 200 mg/L, que na **própria referência WHO (2006)**, **para águas de piscinas**, por ela citada/utilizada, afirma, valores **ACIMA DE 100 mg/L, as condições microbianas podem se tornar insatisfatórias**. Sequer citaram os “*Guidelines for Drinking-water Quality*” (WHO, 2011, 2017) que se vinculam a área de saneamento.

5.4.4- Qual o valor indicado para o ácido cianúrico/L?

Em função do que foi apresentado e que a seguir será mostrado, o valor indicado é no máximo o total de **100 mg de ácido cianúrico/L**, a sustentação será com base em três situações:

- a- Segurança do processo de desinfecção química.
- b- Proteção da estrutura física que armazena a água.

- c- Impedir a formação de novas substâncias químicas que podem alterar coloração das estruturas físicas e equipamentos utilizados dentro do meio aquoso.

4.4.1- Segurança do processo de desinfecção química para águas de piscinas

Levando em consideração a referência bibliográfica BOBADILLA, GONZÁLEZ, LORZA, GÓMEZ (2019), já citada anteriormente, que, indica como origem para o valor no nível de 100 ppm de ácido cianúrico a publicação de MACÊDO (2003) - “*O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização*”, que se tornou referência para as publicações posteriores, o valor do ácido cianúrico em águas de piscinas deve ser de 100 ppm.

O Quadro 53, mostra que o valor indicado é de 100 mg ACY/L.

QUADRO 53- 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) // 90 (CDC, 2018)
WHO	100 (WHO, 2006)
“TenState” Standard	100 (GREAT LAKES, 1996)

CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services

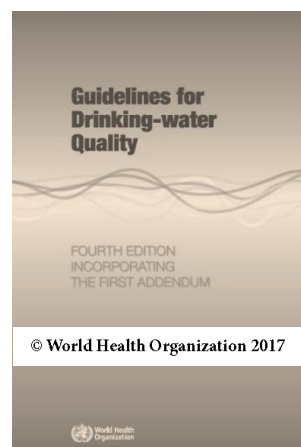
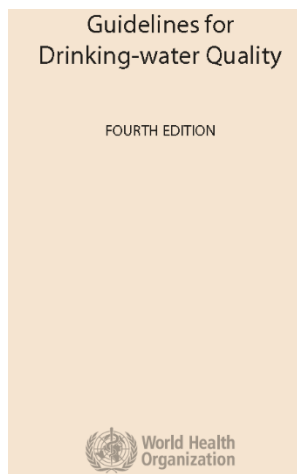
WHO - World Health Organization

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.

Para o setor de saneamento se considera como referência o valor de 40 mg ACY/L (WHO, 2011, 2017).

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.
--	---



Sodium dichloroisocyanurate

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

Na **Table 8.16 (pág. 187)**, **Table A3.3 (pág. 474)**, **Guideline value (pág.24)**, indica valores de orientação para produtos químicos usados no tratamento de água ou materiais em contato **com água potável (saneamento básico)**, o nível indicado para a presença do ácido cianúrico é **40 mg/L (40.000 µg/L)** (WHO, 2011, 2017).

Esse item já foi muito discutido em partes anteriores, cita-se apenas, nesse momento, novamente, a publicação WHO (2006).

EXECUTIVE SUMMARY

xvii

Where chlorinated isocyanurates are used, levels of cyanuric acid in pool water should not exceed 100 mg/l.

Os níveis de ácido cianúrico devem ser mantidos entre 50 e 100 mg/l para não interferir na liberação de cloro livre, e é recomendado que os níveis não excedam 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.

Os níveis de ácido cianúrico devem ser mantidos entre 50 e 100 mg/l para não interferir na liberação de cloro livre, e é recomendado que os níveis não excedam 100 mg/l.

CHAPTER 5. MANAGING WATER AND AIR QUALITY

95

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.

Se as fontes de cloro são compostas de isocianurato clorado, o nível de ácido cianúrico também deve ser monitorado e controlado; **se ficar muito alto (ACIMA DE 100 mg/l), AS CONDIÇÕES MICROBIANAS PODEM SE TORNAR INSATISFATÓRIAS** e é necessário aumentar a diluição de água doce.

5.4.4.2- Proteção da estrutura física que armazenam a água

A melhor informação e mais atual de desgastes provocados pelo valor de ácido cianúrico total acima de 100 mg/L foi publicada em 2019 na publicação de MITCHELL (2019).

Foi realizada uma investigação detalhada de cupons de plaster (gesso) expostos a simulações de água de piscina com uma gama de concentrações de ácido cianúrico. Os cupons de plaster foram preparados de acordo com as diretrizes habituais baseadas em documentos de introdução e orientação do Conselho Nacional de Plaster. Foi realizado um período de exposição e monitoramento de seis meses, acompanhado por medições de rugosidade superficial pré e pós-imersão, conforme descrito em ANSI/ASME B46.1 e fotos com microscopia ótica (MITCHELL, 2019).

O Quadro 53 apresenta as características químicas das amostras de água utilizadas nos testes. Ressalto a sua atenção para 2 parâmetros. A primeira característica é dureza, apresenta somente valores inferiores a 200 ppm, ou seja, a indicação de dureza em valores de 200 a 400 ppm, está completamente fora das indicações americanas.

O segundo fator é o Índice de Saturação de Langelier (ISL), todos valores próximos de zero e negativos.

QUADRO 53- Características químicas das amostras de água utilizada nos testes.

Tanque	pH	CRL (mg/L)	CRC	CRT	Alcalinidade Total (mg/L)	Dureza cálcica	Temperatura (°C)	Turbidez (NT)	ISL (LSI)
1A	7,66±0,18	2,4±0,7	0,3±0,1	2,7±0,7	107±10	165±15	20,1±3,5	0,32±0,43	-0,11±0,27
1B	7,67±0,18	2,6±0,7	0,3±0,1	2,9±0,7	111±13	165±15	20,2±3,5	0,23±0,08	-0,33±0,27
2A	7,63±0,22	2,1±0,6	0,4±0,2	2,5±0,7	-	164±19	18,7±3,4	0,22±0,07	-0,12±0,31
2B	7,65±0,21	2,4±0,7	0,4±0,2	2,9±0,7	-	174±18	20,4±3,4	0,23±0,05	-0,10±0,29
3A	7,70±0,18	2,4±0,7	0,4±0,1	2,8±0,7	123±11	176±19	20,5±3,4	0,21±0,06	-0,02±0,25
3B	7,66±0,17	2,5±0,9	0,4±0,1	3,0±0,9	126±12	179±21	20,4±3,4	0,27±0,10	-0,05±0,25
4A	7,60±0,16	2,6±1,0	0,7±0,1	3,3±1,0	166±18	195±28	20,6±3,2	0,27±0,06	-0,15±0,25
4B	7,63±0,17	2,3±0,6	0,7±0,1	3,0±0,7	163±16	195±30	20,6±3,2	0,22±0,07	-0,09±0,26
5	7,68±0,20	2,4±0,7	0,7±0,2	3,1±0,7	158±17	194±33	21,0±3,2	0,27±0,08	-0,04±0,28
6	7,70±0,20	2,2±0,8	0,7±0,2	2,9±0,8	155±16	199±33	20,9±3,1	0,28±0,07	-0,02±0,28

CRL = Cloro Residual Livre CRC = Cloro Residual Combinado CRT = Cloro Residual Total

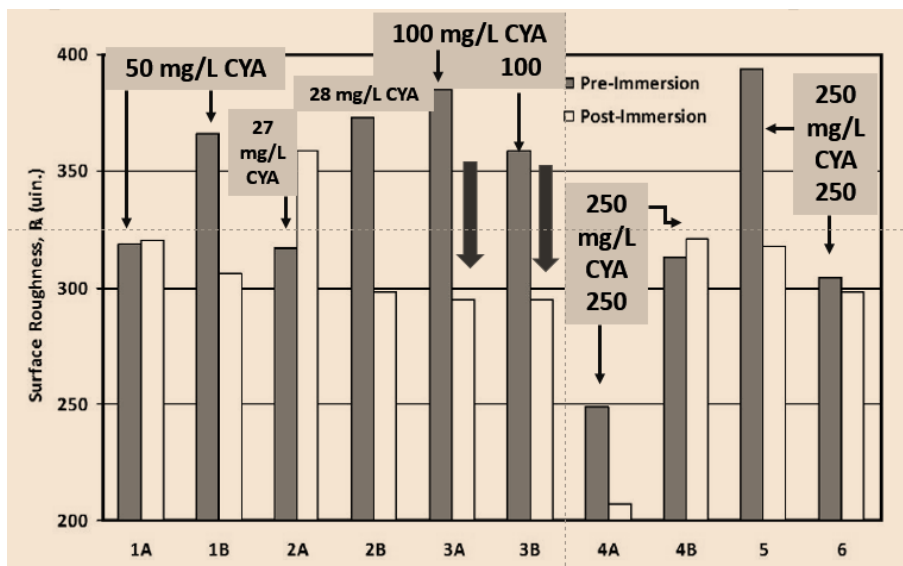
Fonte: MITCHELL, 2019.

O Quadro 54 apresenta a concentração de CYA (ácido cianúrico) nas quais foram expostas dos cupons de plaster.

QUADRO 54- Concentração de CYA (ácido cianúrico) nas quais foram expostos os cupons de plaster. Fonte: Adaptado MITCHELL, 2019.

Tanque	Concentração de referência CYA (mg/L)	Concentração de CYA (mg/L) (Média ± Desvio padrão)
1A	50	47±5
1B	50	48±5
2A	27	28,6
2B	28	26,7
3A	10	108±5
3B	100	113±5
4A	250	246±18
4B	250	258±12
5	250	254±11
6	250	255±12

A Figura 19 apresenta o gráfico dos resultados dos cupons de prova de plaster imersos em diversas concentrações de ácido cianúrico por 6 meses.

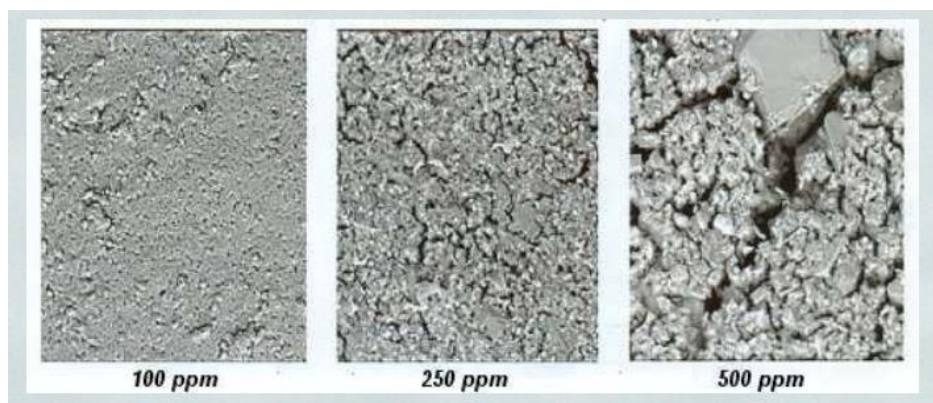


Fonte: Adaptado MITCHELL, 2019.

FIGURA 19- Gráfico dos resultados dos cupons de prova de plaster imersos em diversas concentrações de ácido cianúrico por 6 meses.

Na Figura 19 nota-se que a única concentração que apresenta um desgaste uniforme nos dois cupons prova de plaster foi a concentração de 100 mg ACY/L.

A pesquisa de MEYER (2006) apud KUECHLER (2015) indicou que com base nos resultados de testes realizados em tanques, durante seis meses para entender melhor o efeito do ácido cianúrico no plaster. A água nos testes do tanque foi ajustada para tentar manter o pH entre 7,2 e 7,8 e a alcalinidade entre 60 ppm a 100 ppm. Como os cupons de gesso eram novos, o pH aumentava continuamente e, portanto, precisava ser ajustado diariamente. O cloro livre disponível foi mantido entre 1 ppm e 4 ppm e níveis de ácido cianúrico de 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm e 500 ppm foram testados. **A pesquisa levou à conclusão de que níveis maiores que 100 ppm de ácido cianúrico degradam o plaster** [MEYER (2006) apud KUECHLER, 2015]. A Figura 20 apresenta as imagens tiradas com um microscópio eletrônico de varredura em um nível de ampliação de 250X mostram degradação da superfície do gesso em níveis crescentes de ácido cianúrico.



Fonte: MEYER (2006) apud MITCHELL, 2019.

FIGURA 20- Imagens tiradas com um microscópio eletrônico de varredura em um nível de ampliação de 250X mostram degradação da superfície do gesso em níveis crescentes de ácido cianúrico.

A pesquisa de KAPPI, TSOGAS, GIKAS, CHRISTODOULEAS, VLESSIDIS (2014) indica:

...Although CYA levels between 10 and 100 mg.L⁻¹ in outdoor swimming pools are considered acceptable [3], the preferred values lie within a relatively narrow range of 30-50 mg.L⁻¹...

...Embora **os níveis de CYA entre 10 e 100 mg.L⁻¹** em piscinas externas sejam considerados aceitáveis [3], os valores preferidos estão dentro de uma faixa relativamente estreita de 30-50 mg.L⁻¹...

As publicações não deixam dúvidas que o nível correto de ácido cianúrico nas águas das piscinas **deve ser no máximo 100 mg ACY total/L**.

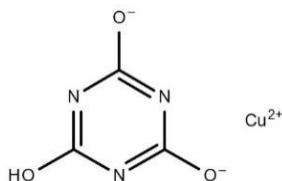
5.4.4.3- Impedir a formação de novas substâncias químicas que podem alterar a coloração das estruturas físicas e equipamentos utilizados dentro do meio aquoso.

No item 5.3- **Reação de cianuratos com metais em águas de piscinas**, esse assunto já foi tratado.

Existe a possibilidade de formar dois complexos metálicos com cianuratos, o cianurato de cobre e de manganês, que podem trazer cor às superfícies e/ou somente para a água. É importante ressaltar que **NÃO EXISTEM publicações científicas em revistas independentes sobre o assunto.**

Ressalta-se que a formação desses complexos exige condições muito especiais, ou seja, águas que estão com características totalmente diferentes das indicadas para águas de piscinas.

O **cianurato de cobre II** ($C_3HCuN_3O_3$) é encontrado quando a concentração de cobre na piscina é muito alta e reage com ácido cianúrico.



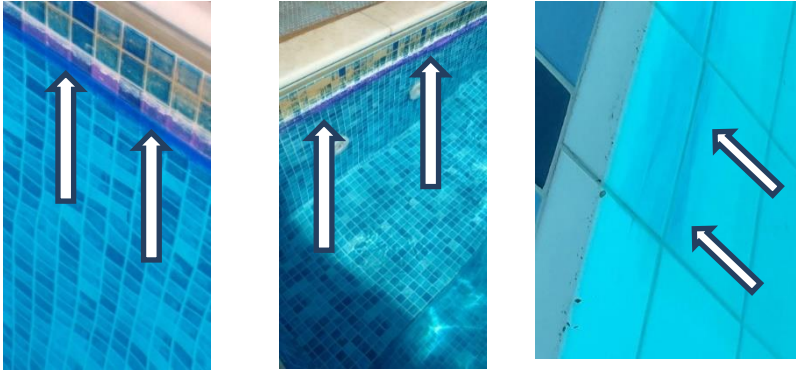
Segundo pesquisa de HART, SKELTON, WHITE (1992) que realizou com análise química, uma determinação da estrutura de raios X de cristal única do depósito lilás de uma piscina, mostra o depósito como o composto de estrutura cristalina **Na₂Cu(C₃H₂N₃O₃)₄·6H₂O** (Disodium Copper(II) Tetrakis(isocyanurate) Hexahydrate) (CPOCLASS, 2019).

A seguir serão apresentadas as publicações, referente ao assunto, que estão disponíveis em revistas “não científicas”, ou seja, revistas de cunho comercial.

As condições para que se forme o cianurato de cobre são (POOLMOLDSOLUTIONS, 2014):

1. **pH alto** - mais de 7,8.
2. **Alta Alcalinidade Total (TA)** - mais de 150 ppm.
3. **Nível de ácido cianúrico alto** acima de 100 ppm na forma ionizada.
4. **Cobre na água superior a 0,5 ppm**. O cobre pode vir de uma variedade de fontes: tubulação doméstica, aquecedor de piscina, certos algicidas e sistemas ionizantes e do processo corrosivo.

A Figura 21 apresenta imagens de piscinas com manchas roxas.



Fonte: FORLENZA, 2020.

FIGURA 21- Imagens de piscinas com mancha roxa.

Novamente, é importante ressaltar que **não existem publicações científicas em revistas independentes sobre o assunto.**

PARPOOLS (2012)

Purple or Copper Cyanurate is caused when the **Cyanuric Acid** (chlorine stabilizer or conditioner) is allowed to become "**high**" or **over 100 ppm** and it then reacts with any copper that may be present in the water.

*Cianurato roxo ou cobre é causado quando o **ácido cianúrico** (estabilizador ou condicionador de cloro) fica "**alto**" ou **acima de 100 ppm** e então reage com qualquer cobre que possa estar presente na água.*



Fonte: PARPOOLS, 2012.

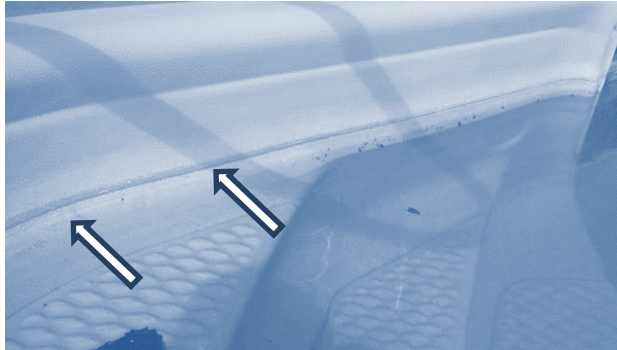
MARCANO (2017, 2020)

The 3Ps to Prevent Purple Pool

Prevention is truly the preferred method for dealing with the purple haze. Keeping the **Cyanuric acid levels below 100ppm** (and ideally in the recommended 30-50ppm range) is the first step of Prevention you should consider.

Os 3Ps para prevenir a piscina roxa

A prevenção é realmente o método preferido para lidar com a névoa roxa. Manter os **níveis de ácido cianúrico abaixo de 100ppm** (e idealmente na faixa recomendada de 30-50ppm) é o primeiro passo de prevenção que você deve considerar.

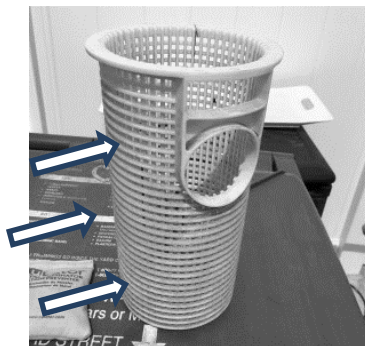


Fonte: MARCANO, 2017.

TRAYLOR (2018)

*For one, the mineral sanitation system was on the fritz. Plus, the city's fill water in that neighborhood tended to run high in metals. Finally, the **CYA readings showed well over 100 ppm.***

Por um lado, o sistema de saneamento mineral estava quebrado. Além disso, o abastecimento de água da cidade naquele bairro tendia a ser rico em metais. Finalmente, **as leituras de CYA mostraram bem mais de 100 ppm.**



Fonte: TRAYLOR, 2018.

PHIN (2019)

Copper Cyanurate Treatment For Pools

*When water contains **high levels of Cyanuric acid (roughly 100ppm+)** and non-chelated copper, the Composition results in copper cyanurate, which can form purple crystals along the waterline, walls and pool bottom.*

Tratamento de cianurato de cobre para piscinas

Quando a água contém **altos níveis de ácido cianúrico (cerca de +100 ppm)** e cobre não quelado, a composição resulta em cianurato de cobre, que pode formar cristais roxos ao longo da linha d'água, paredes e fundo da piscina.

Como são revistas comerciais, claramente sem cunho científico, aparecem claras contradições na explicação da formação do complexo de cobre e cianurato.

A referência **TRAYLOR (2018)**, considera que o pH e a alcalinidade eram baixos, já a **PARPOOLS (2012)**, explicou motivos ao contrário, que a formação era função do pH alto - mais de 7,82 e da alta alcalinidade total (TA) - mais de 150 ppm. Concordaram que o fator que contribuiu para a formação era o nível de ácido cianúrico alto (estabilizador, condicionador, também conhecido como CYA) **acima de 100 ppm**.

A referência **PHIN (2019)** ressalta a responsabilidade da cor ao complexo de cianurato de cobre, mas, ao apresentar o tratamento indica o cianurato de manganês, mostra de modo claro que não sabia qual o complexo responsável pela formação de cor.

Copper Cyanurate Treatment For Pools

When water contains high levels of cyanuric acid (roughly 100ppm+) and non-chelated copper, the composition results in copper cyanurate, which can form purple crystals along the waterline, walls and pool bottom.

Copper cyanurate can be caused by the galvanic corrosion of materials in salt pools. One method to prevent this coloration from occurring in salt pools is installing a sacrificial anode.

The anode is made of zinc, which doesn't stain and holds more voltage than other metals, so galvanic corrosion strikes it first, instead of ladders and other metallic components from contributing to copper wear.

Here are some recommended steps to correct purple pool coloring from manganese*:

1. Lower the water CYA level to roughly 40 and 50 ppm by performing a partial drain and refill.
2. With the CYA adjusted, trap the copper using a metal control product.
3. Get the pH and total alkalinity back to normal levels, and the stains should disappear over time.
4. Place preventative measures to ensure copper cyanurate never forms again. Keep an eye out on CYA levels and avoid overusing stabilizers and copper-based algaecides.

Fonte: PHIN (2019).

OBS.: Não se consegue entender como empresas que vendem derivados clorados orgânicos (dicloroisocianurato de sódio e ácido tricloroisocianúrico) **não se posicionam contra a concentração no valor de 200 mg ACY/L em qualquer aplicação em meio aquoso**, pois além de servir de referência para a **fake-news do conhecimento a “superestabilização ou bloqueio de cloro”**, cria para águas de piscinas a **probabilidade** de causar depósitos roxos nas bordas e equipamentos!! Como diz o jargão popular: **“dão tiro no próprio pé”!**

5.6- Referências bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16570 - relativa a Isocianuratos clorados — Aplicação em saneamento básico — Especificação técnica, amostragem, métodos de ensaio e requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT. 14p. 28 de fevereiro de 2019.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969 - Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto construção e operação**. Rio de Janeiro. 60p. Setembro de 1997.

ACQUA BOOM. **Cidades que já utilizam Tricloro**. [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <j.macedo@terra.com.br> em 06 de junho de 2003.

AGGAZZOTTI, G.; FANTUZZI, G.; RIGHI, E.; TARTONI, P. L.; CASSINADRI, T.; PREDIERI, G. Chloroform in alveolar air of individuals attending indoor swimming pools. **Archives of Environmental Health**. n.48. pp.250–254. 1993.

AGGAZZOTTI, G.; FANTUZZI, G.; RIGHI, E.; PREDIERI, G. Environmental and Biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. **Journal of Chromatography**. v.A710. pp.181–190. 1995.

AGGAZZOTTI, G.; PREDIERI, G. Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy: Levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools. **Water Research**. v.20. n.8. pp.959–963. 1986.

AGGAZZOTTI, G.; FANTUZZI, G.; RIGHI, E.; PREDIERI, G. Blood and breathanalyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. **Science of the Total Environment**. v.217. n.1-2. pp.155-163. 1998.

ALAVA, D.; MELLO, P. C.; KLAUS, W. The Relevance of the CO₂ Partial Pressure of Sodium Bicarbonate Solutions for the Mass Cultivation of the Microalga Spirulina. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.8. n.5. pp.447-450. 1997.

ALBANO, P. V. **Utilização de ácido tricloroisocianúrico (ATCI) na desinfecção de efluente sanitário de lagoa facultativa: avaliação da formação de trihalometanos (TAMs)**. Campinas. 121p. Dissertação [Mestre em Engenharia Civil] - Universidade Estadual de Campinas. 2014.

ALLEN, L. M.; BRIGGLE, T. V.; PFAFFENBERGER, C. D. Absorption and excretion of cyanuric acid in long-distance swimmers. **Drug Metabolism**. v.13. n.3. pp.499–516. 1982.

ANDERSON, J. R. A study of the influence of cyanuric acid on the bactericidal effectiveness of chlorine. **American Journal of Public Health and the Nation's Health**. v.55. n.10. pp.1629-1637. Oct, 1965.

ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela Ltda. 182p. 1996.

ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Análises físico-químicas e microbiológicas de águas, detergentes e sanificantes**. Viçosa-MG: UFV - Universidade Federal de Viçosa, 69p. 1994.

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS FILHO, B. P.; CONSTANTINO, A. F. Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água. **Acta Scientiarum Technology**. v.27. n.2. pp.133-141. Julho/Dezembro, 2005.

ANSES. **Health Risk Assessment in Swimming Pools; Part 1: Regulated Pools**. ANSES - French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety. Paris, France: Publisher ANSES. 2012.

ANSI/APSP. **ANSI/APSP-11 2009 - American National Standard for Water Quality in Public Pools and Spas**. Alexandria: Association of Pool and Spa Professionals / American National Standard. 62p. June, 15. 2009.

ANSI/APSP/ICC. ANSI/APSP/ICC-11 2019 Standard for Water Quality in Public Pools and Spas. November 7, 2018. Alexandria: Pool & Hot Tub Alliance (PHTA) (**Association of Pool & Spa Professionals / National Swimming Pool Foundation**). 41p. 2019.

APREA, M. C.; BANCHI, B.; LUNGHINI, L.; PAGLIANTINI, M.; PERUZZO, A.; SCIARRA, G. Disinfection of swimming pools with chlorine and derivatives: formation of organochlorinated and organobrominated compounds and exposure of pool personnel and swimmers. *Natural Science*. v.2. n.2. pp.68-78. 2010.

APSP. **Cyanuric Acid**. Washington, D.C.: Association of Pool and Spa Professional. 7p. 2014.

AQUAMER. **Experimental data for molecule 70 – Cyanuric acid**. AQUA-MER – Mercury Aqueous Speciation Database/ Subsurface Biogeochemical Research Program/ University of Tennessee/ OAK RIDGE National Laboratory. 29/10/2019. Disponível em: <<https://aquamer.ornl.gov/expdata/cpd/id/70/>>. Acesso em 15 de agosto de 2020.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista. Ambiente Água*. v.11. n.2. Abril / Junho. 2016.

ARNESEN, S.; SILVA, A. L.; SILVA, C. N. Avaliação de dosador hidráulico de ácido tricloroisocianúrico em águas de poços profundos. *Revista Hidro*. Ano XI. n.129. Agosto 2017.

ASKINS, A. **Cyanuric Acid in Commercial Swimming Pools and its Effects on Chlorine's "Staying Power" And Oxidation Reduction Potentials**. 30p. Raleigh, North Carolina. Degree [Master of Environmental Assessment] - North Carolina State University. 2013.

ASTUTI, M. P.; RONGJING, X. 55 Application of ultraviolet (uv) technology on water dechlorination: influence of uvfluence dose and UV transmittance on chlorine remova lefficiency. *Journal of Environmental Engineering & Waste Management*. v.1. n.1. pp.55-63. April 2016.

BALMER, M. E.; BUSER, H.-R.; MULLER, M. D.; POIGER, T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swisslakes. *Environmental Science & Technology*. v.39. n.4. pp.953–962. 2005.

BAUMANN, J.; HITCHCOCK, L. **Chlorine byproducts in tap water put 137,000 U.S. pregnancies at risk of miscarriage, birth defects**. Washington, D.C.: U.S. PIRG - United States Public Interest Research Group. 2p. January 8, 2002.

BAYER. **Aquatabs - Linha higiene Bayer**. São Paulo: sd. (Folder)

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.

BEECH, J. A. Estimated worst case trihalomethane body burden of a child using a swimming pool. *Medical hypotheses*. v.6. n.3. pp.303–307. 1980.

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

BESSONNEAU, V.; DERBEZ, M.; CLEMENT, M.; THOMAS, O. Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools. **International Journal of Hygiene and Environmental**. v.215. n.1. pp.76-85. 2011.

BLATCHLEY III, E. R.; FALK, R.; KUECHLER, T., et al. **Cyanuric Acid**. CMAHC - Council for the Model Aquatic Health Code / Ad Hoc Committee Report. January 30, 2018. Disponível em: <<https://www.naccho.org/uploads/downloadable-resources/January-2018-MAHC-Webinar.pdf>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

BOBADILLA, M. C.; GONZÁLEZ, E. P. V.; LORZA, R. L.; GÓMEZ, F. S. Effecting Partial Elimination of Isocyanuric Acid from Swimming Pool Water Systems. **Water**. v.11. n.712. 12p. **2019**.

BORGES, J. T. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos**. Campinas: 2003. (Tese de Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil. Unicamp. 2003.

BORGMANN-STRAHSEN, R. Comparative assessment of different biocides in swimming pool water. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.51. pp.291-297. 2003.

BRADLEY, D. **Melamine in Milk**. Disponível em: <<http://www.sciencebase.com/science-blog/melamine-in-milk.html>>. Acesso em 12 de dezembro de 2008.

BRADFORD, W. L. **The Differences between On-Site Generated Mixed-Oxidant Solution and Sodium Hypochlorite (aka the Master Features Summary)**. Albuquerque/Novo México: MIOX Corporation 30p. 8 February 2011. Disponível em: <http://cdn2.hubspot.net/hub/312816/file-357588552-pdf/Downloads/technicaldownloads/Master_Feat>. Acesso em 20 de agosto de 2020.

BRANCO, S. M. **A água e o homem**. In: Hidrologia Ambiental, v.3. São Paulo: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, pp.3-25. 1991.

BRASIL. Resolução RDC da ANVISA/MS nº 14, de 28 de fevereiro de 2007. Aprova Regulamento Técnico para Produtos com Ação Antimicrobiana, harmonizado no âmbito do Mercosul, e dá outras providências. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil]. Brasília. n.43, 5 de março de 2007. Seção 1.

BRASIL. Resolução RDC da ANVISA/MS de 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. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, n.244, de 22 de dezembro de 2010. Seção 1.

BRASIL. Resolução RDC da ANVISA nº 693, de 13 de maio de 2022. Dispõe sobre as condições para registro de produtos saneantes com ação antimicrobiana. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil]. Brasília. n.93. 18 de maio de 2022. Seção 1.

BRASIL. Resolução RDC da ANVISA nº 774, de 15 de fevereiro de 2023. Dispõe sobre as condições para o registro e a rotulagem de produtos saneantes com ação antimicrobiana. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil]. Brasília. n.36. 22 de fevereiro de 2023.

BRASIL. Resolução RDC nº 695, de 13 de maio de 2022. Dispõe sobre os requisitos para o registro de produto saneante destinado à desinfecção de hortifrutícolas e para produtos algicida e fungicida para piscinas. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil]. Brasília. n.93. 01/03/1999. 18 de maio de 2022a. Seção 1.

BRASIL. Portaria GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília. 07 de maio de 2021. Seção 1.

BRASIL. Portaria de Consolidação n.5, de 28 de setembro de 2017, consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília. 03 de outubro de 2017. Seção 1.

BRASIL. Portaria nº 3.639, de 10 de dezembro de 2018, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Aprova o Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-dourado (*Limnoperna fortunei*) no Brasil - Plano Mexilhão-dourado. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Nº 238. págs.93-94. Brasília. 12 de dezembro de 2018. Seção 1.

BRIGGLE, T. V.; ALLEN, L. M.; DUNCAN, R. C.; PFAFFENBERGER, C. D. High performance liquid chromatography determination of Cyanuric acid in human urine and pool water. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v.64. n.5. pp.1222-1226. 1981.

BUTIÃO, D. F. **Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados da Desinfecção em Águas de Piscinas**. 89p., Ribeirão Preto, 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto. 2011.

CANELLI, E. Chemical, Bacteriological, and Toxicological Properties of Cyanuric Acid and Chlorinated Isocyanurates as Applied to Swimming Pool Disinfection - A Review. *American Journal of Public Health (AJPH)*, v.64. n.2. pp.155-162. February, 1974.

CARDADOR, M. J.; GALLEGOS, M. Haloacetic acids in swimming pools: swimmer and worker exposure. **Environmental Science & Technology**. v.45. pp.5783-5790. 2011.

CARLSON, R. H. **Sodium Hypochlorite Treatment for the Removal of Cyanurate Compounds from Aqueous Waste Streams**. U. S. Patent 4,075,094 to FMC Corporation. 9p. Feb. 23, 1978.

CARO, J.; GALLEGOS, M. Alveolar air and urine analyses as biomarkers of exposure to trihalomethanes in an indoor swimming pool. **Environmental Science & Technology**. v.42. n.13. pp.5002-5007. 2008.

CARLSON, R. H. Sodium Hypochlorite Treatment for the Removal of Cyanurate Compounds from Aqueous Waste Streams. U. S. Patent 4.075.094 (Feb. 23, 1978) to FMC Corporation.

CARTER, R. A. A.; JOLL, C. A. Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**. v.58. pp.19–50.2017.

CARTER, R. A. A.; LINGE, K. L.; HEITZ, A.; LIEW, D. S.; ALLARD, S.; JOLL, C. A. Disinfection By-Products: Not Just an Issue for Drinking Water, But Also Potentially For Swimming Pool Waters. **Water: Journal of the Australian Water Association**. v.42.n.6. pp.82–87. Sep. 2015.

CDC. **Healthy housing reference manual**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development. 231p. 2006.

CDC. **Annex to the 2018 Model Aquatic Health Code, 3RD Edition /Scientific and Best Practices Rationale**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services // CDC - Centers for Disease Control and Prevention. 256p. 07/18/2018.

CESCO, D. D. **Avaliação em escala real da formação de THMs em águas de abastecimento**. Ilha Solteira. 82p. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil] – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). 2007.

CHAPIN, L. **First-ever nationwide assessment of chlorination byproducts in tap water finds 137,000 U.S. pregnancies at higher risk of miscarriage, birth defects.** Washington, D.C.: EWG - Environmental Working Group. 2p. January 8, 2002.

CHEMISTRY. **How does 1,3-dichloro-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (dichloroisocyanuric acid) generate hypochlorous acid when dissolved in water?** 2013. Disponível em: <<https://chemistry.stackexchange.com/questions/2695/how-does-1-3-dichloro-1-3-5-triazinane-2-4-6-trione-dichloroisocyanuric-acid-g>>. Acesso em 30 de agosto de 2020.

CHM. **Other Pool Chemicals.** 2003. Disponível em: <<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/roberts/other.htm>>. Acesso em 15 de agosto de 2020.

CHOI, S. Critical Review on the Carcinogenic Potential of Pesticides Used in Korea. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention.** v.15. n.15. pp.5999-6003. 2014.

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.

CHU, T-S.; CHENG, S-F.; WANG, G-S.; TSAI, S-W. Occupational exposures of airborne trichloramine in indoor swimming pools in Taipei. **Science of the Total Environment.** pp.461-462, 317-322. 2013.

CLASEN, T.; EDMONDSON, P. Sodium dichloro-isocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level. **International Journal of Hygiene and Environmental Health.** n. 209. pp.173-181. 2006.

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.

CPOCLASS. **Copper Stains in Swimming Pools.** January 13, 2019. Disponível em: <<https://cpoclass.com/copper-stain-swimming-pool/>>. Acesso em 05 de janeiro de 2024.

COWMAN, G. A.; SINGER, P. C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology.** v.30. n.1. pp.16-24. 1996.

CROSSLEY, S. J.; PETERSEN B.; BAINES, J. **Background Paper on Dietary Exposure Assessment - Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric.** Geneva: WHO - World Health Organization / FAO - Food and Agriculture Organization. 16p. 2009.

CRUZ, F. G. **Presença de trihalometanos e qualidade sanitária da água nas estações de tratamento e reservatórios domiciliares nos municípios de Araraquara e Bariri/SP.** 86p. 2012. Araraquara. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho. Araraquara. 2012.

DAIBER, E. J.; DEMARINI, D. M.; RAVURI, S. A.; LIBERATORE, H. K.; CUTHBERTSON, A. A.; et al. Progressive Increase in Disinfection Byproducts and Mutagenicity from Source to Tap to Swimming Pool and Spa Water: Impact of Human Inputs. **Environmental Science & Technology.** v.50. n.13. pp.6652-6662. 2016.

DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; et al. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** São Carlos: ABES-RJ/PROSAB2 – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico 2. 139p. 2001.

DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VOLTAN, P. E. N.; KOYAMA, M. H. Avaliação da eficiência do cloro gerado a partir de sal nas etapas de pré e pós-cloração da água do Rio Piracicaba. **IN:** Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 29º / Encontro Técnico AESabesp, 28º / Feira Nacional de Saneamento e Meio Ambiente – FENASAN, 28ª. São Paulo. 02/06 outubro 2017.

DATTA, P.R. **Human exposure analysis of swimmers to chlorinated cyanuric acid via oral routes, U.S. EPA internal report enclosed with memorandum.** Hazard Evaluation Division Report prepared for Special Pesticide Review Division. Washington, D.C. pp.1–5. April 18, 1979.

DE LAAT, J.; FENG, W.; FREYFER, D. A.; DOSSIER-BERNE, F. Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Research*. v.45. n.3. pp.1139–1146. 2011.

DE SOUZA, M. L.; NEWCOMBE, D.; ALVEY, S.; et al. Molecular basis of a bacterial consortium: interspecies catabolism of atrazine. **Applied Environmental Microbiology**. v.64. n.1. pp.178–184. 1998.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de tratamento de Água** - V. I e II. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1993.

DIN. **Treatment of the Water of Swimming Pools and Baths; Part 1: General Requirements, Germany Standard.** Berlin, Germany: Publisher German Institute for Standardization. 62p. 2012.

DUFOUR, A. P.; EVANS, O.; BEHYMER, T. D.; CANTÚ, R. Water ingestion during swimming activities in a pool: a pilot study. **Journal Water Health**. v.4, n.4, pp.425-430, December 2006.

DUFOUR, A. P.; BEHYMER, T. D.; CANTÚ, R.; MAGNUSON, M.; WYMER, L. J. Ingestion of swimming pool water by recreational swimmers. **Journal Water Health**. v.15. n.3. pp.429-437. June 2017.

DYCHDALA, G. R. Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger. pp.167-195. 1977.

DYCHDALA, G. R. Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 5.ed. Philadelphia: Lea & Febiger. pp.135-157. 2001.

EKOWATI, Y.; BUTTIGLIERI, G.; FERRERO, G.; VALLE-SISTAC, J.; DIAZ-CRUZ, M. S.; BARCELO, D.; PETROVIC, M.; VILLAGRASA, M.; KENNEDY, M. D.; RODRIGUEZ-RODA, I. Occurrence of pharmaceuticals and UV filters in swimming pools and spas. **Environmental Science and Pollution Research**. v.23. n.14. pp.14431–14441. 2016.

ENGELHARDT, T. L.; MALKOV, V. B. **Chlorination, chloramination and chlorine measurement.** Loveland / Colorado: HachCompany. 84p. 2013.

EVANS, O. M.; CANTU, R.; BEHYMER, T. D.; KRYAK, D. D.; DUFOUR, A. P. A pilot study to determine the water volume ingested by recreational swimmers. **IN:** Annual Meeting - Society for Risk Analysis, 2001. Seattle WA, December 2-5, 2001.

EVANS, O. M.; L. J. WYMER; T. D. BEHYMER, T. D.; A. P. DUFOUR. An observational study: determination of the volume of water ingested during recreational swimming activities. **IN:** National Beaches Conference, Niagra Falls, NY. October 10- 13, 2006.

FAKOUR, H.; LO, S-L. Formation of trihalomethanes as disinfection byproducts in herbal spa pools. **Scientific Reports**. v.8. n.5709. 09 April 2018. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41598-018-23975-2.pdf>>. Acesso em 23 de agosto de 2020.

FANTUZZI, G.; RIGHI, E.; PREDIERI, G.; CEPPELLI, et al. Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. **The Science of the Total Environment**. v.264. n.3. pp.257-265. 31 Dec 2000.

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=NRMRL&dirEntryId=36623#:~:text=Cyanuric%20acid%2C%20used%20commonly%20in,reduced%20by%2029%20per%20cent.>. Acesso em 26 de agosto de 2020.

FERNANDES, L. V. G.; CAMPOS, S. H. C.; FERNANDES, F. C. Formas de Cloro. Cap.29. IN: MANSUR, M. C. D.; SANTOS, C. P.; PEREIRA, D., et al. (org.). **Moluscos límnicos invasores no Brasil: biologia, prevenção e controle**. Porto Alegre: Redes Editora. pp.303-306. 2012.

FERNANDES, L. V. G. **Estudo da formação de subprodutos halogenados em águas fluviais tratadas com dicloroisocianurato e hipoclorito de sódio para controle do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*)**. 93p. Niterói. Dissertação [Mestrado em Química] – Universidade Federal Fluminense. 2009.

FERREIRA FILHO, S. S.; SAKAGUTI, M. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**. v.13. n.2. pp.198-206. Abril/Junho 2008.

FITZGERALD, G. P.; DERVARTANIAN, M. E. Factors influencing the effectiveness of swimming pool bactericides. **Applied Microbiology Journal**. v.15. n.3. pp.504-509. May, 1967.

FLORENTIN, A.; HAUTEMANIERE, A.; HARTEMANN, P. Health effects of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v.214. n.6. pp.461-469. 2011.

FONSECA, M; FONTES, M. **Melamina**. Disponível em: <<http://melaminaffup.blogspot.com/>>. Acesso em 23 de agosto de 2010.

FORLENZA, F. [**Imagens de piscinas com mancha roxa**]. WhatsApp [pessoal]. 25 de setembro de 2020. 9:30. 3 mensagens de WhatsApp.

FORNANDER, L.; GHAFOURI, B.; LINDAHL, M.; GRAFF, P. Air way irritation among indoor swimming pool personnel: trichloramine exposure, exhaled NO and protein profiling of nasal lavagem fluids. **International Archives of Occupational and Environmental Health**. v.86. pp.571-580. 2013.

FURMAN, C. S.; MARGERUM, D. W. Mechanism of Chlorine Dioxide and Chlorate Ion Formation from the Reaction of Hypobromous Acid and Chlorite Ion. **Inorganic Chemistry**. v.37. n.17. pp.4321-4327. 1998.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. **Global Nest Journal**. v.8. n.2. pp.159-178. 2006.

GOERES, D. M.; PALYS, T.; SANDEL, B. B.; GEIGER, J. Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model. **Water Research**. v.38. n.13. pp.:3103-3109. Jul, 2004.

GOPAL, K.; TRIPATHY, S. S.; BERSILLON, J.; DUBEY, S. P. Chlorination byproducts, their toxic dynamics and removal from drinking water. **Journal Hazard Mater**. 140, pp.1-6, 2007.

GREAT LAKES. **Recommended standards for swimming pool design and operation: policies for the review and approval of plans and specifications for public pools: a report of committee of the Great Lakes-Upper Mississippi River Board of State and Provincial Public Health and Environmental Managers.** Albany / N.Y.: Health Education Services. 50p. 1996.

GRUBER, J., LI, R. W. C. Superestabilização, mito ou realidade? **Revista Pool-Life – Piscina.** Ano XXI, n. 62., Edição Especial, 2003.

HAMMOND, B. G.; BARBEE, S. J.; INOUE, T.; et al. A Review of Toxicology Studies on Cyanurate and its Chlorinated Derivates. **Environmental Health Perspectives.** v.69. pp.387-298. 1986.

HANG, C.; ZHANG, B.; GONG, T.; XIAN, Q. Occurrence and health risk assessment of halogenated disinfection byproducts in indoor swimming pool water. **Science of the Total Environment.** v.543. Part A. pp.425-431. 2016.

HANSEN, K. M. S.; WILLACH, S.; MOSBÆK, H.; ALBRECHTSEN, H. J.; ANDERSEN, H. R. Effect of selection of pH in swimming pools on formation of chlorination by-products. In: 4th Swimming Pool & Spa International Conference. Porto, Portugal. March 2011.

HANSEN, K.; WILLACH, S.; ANTONIOU, M. G.; MOSBÆK, H.; ALBRECHTSEN, H. J.; ANDERSEN, H. R. Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water—is less THM better? **Water Research.** v.46. n.19. pp.6399–6409. 2012.

HANSEN, K. M.; ALBRECHTSEN, H. J.; ANDERSEN, H. R. Optimal pH in chlorinated swimming pools—balancing formation of by-products. **Journal Water Health.** v.11. n.3. pp.465–472. 2013.

HANSEN, K. M. S. **Strategies for chemically healthy public swimming pools.** KongensLyngby/Denmark. 43p. Thesis [PhD Environmental Engineering]. Technical University of Denmark. March 2013.

HANSEN, K. M. S.; ZORTEA, R.; PIKETTY, A.; VEGA, S. R.; ANDERSEN, H. R. Photolytic removal of DBPs by medium pressure UV in swimming pool water. **Science of the Total Environment.** v.443. pp.850–856. 2013.

HANSEN, K. M. S.; WILLACH, S.; MOSBAEK, H.; ANDERSEN, H. R. Particles in swimming pool filters – Does pH determine the DBP formation? **Chemosphere.** v.87. n.3. pp.241-247. 2012.

HARP, D. L. **Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater.** Technical Information Series - Booklet no.17. Loveland / Colorado: Hach Company. 34p. 2002.

HART, R. D.; SKELTON, B.; WHITE, A. Characterization of a crystalline residue from a swimming pool: disodium copper(II) tetrakis(isocyanurate) hexahydrate. **Journal Australian Journal of Chemistry: an international journal for chemical Science.** v.45. pp.1927-1932. 1992.

HERY, M.; GERBER, M. J.; HECHT, G.; SUBRA, I.; POSSZ, C.; AUBERT, S. J.; DIEUDON, N. E.; ANDRE, C. J. Exposure to chloramines in a geensalad processing plant. Indoor swimming pools. **Annals of Occupational Hygiene.** v.42. n.7. pp.437-451. 1998.

HSU, C. S.; HUANG, W. Z.; WANG, H. Y. Evaluation of disinfection efficiency between sodium hypochlorite and chlorine dioxide on spa water. **Sustainable Environment Research.** v.21. n.6. pp.347–351. 2011.

IARC. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Drinking-Water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic.** Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. v.84. 2004.

ILYAS, H.; MASIH, I.; VAN DER HOEK, J. P. An exploration of disinfection by-products formation and governing factors in chlorinated swimming pool water. **Journal of Water and Health**. v.16. n.6. pp.861-892. 2018.

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.

INTHESWIM. **Cyanuric Acid: A Discussion on Chlorine Stabilizer**. May 10, 2020. Disponível em: <<https://blog.intheswim.com/cyanuric-acid-a-discussion-on-chlorine-stabilizer/>>. Acesso em 03 de janeiro de 2024.

JACOBS, J. H.; SPAAN, S.; VAN ROOY, G. B.; MELIEFSTE, C.; ZAAT, V. A.; ROOYACKERS, J. M. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. **European Respiratory Journal**. v.29. pp.690-698. 2007.

JANDIK J. **Studies on decontamination of swimming pool water with consideration of ozonation of nitrogen containing pollutants**. Munich/German. Dissertation [Technical] University Munich. 1977.

JESSEE, J. A.; BENOIT, R. E.; HENDRICKS, A. C.; ALLEN, G. C.; NEAL, J. L.; et al. Anaerobic degradation of cyanuric acid, cysteine and atrazine by a facultative anaerobic bacterium. **Applied Environmental Microbiology**. v.45. pp.97–102. 1983.

JIANG, J.; LI, W.; ZHANG, X.; LIU, J.; ZHU, X. A new approach to controlling halogenated DBPs by GAC adsorption of aromatic intermediates from chlorine disinfection: Effects of bromide and contact time. **Separation and Purification Technology**. v.203. pp.260–267. 2018.

JOHNSON, J. D.; JENSEN, J. THM and toxicity formation - routes, rates and precursors. In: AWWA Seminar Proceedings - Strategies for the Control of Trihalomethanes. **Anais....** Las Vegas: American Waters Works Association – AWWA. pp.1-21. 1983.

JUDD, S. J.; BLACK, S. H. Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance. **Water Research**. 34 (5), 1611–1619. 2000.

JUDD, S. J.; BULLOCK, G. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. **Chemosphere**. v.51. n.9. pp.869–879. 2003.

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.

JUSTEN, G. C.; BERGAMASCO, R.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E. Desenvolvimento de tecnologia simplificada para desinfecção de poços tubulares. **IN: World Water Congress, XIV**. Pernambuco. Brazil. 25-29 Sept 2011.

KAAS, P., ANDERSEN, H. R. Photochemical and advanced RedOx treatment of pool water. **In: Second International Pool and Spa Conference**. Munich, Germany. 2007.

KANAN, A., **Occurrence and Formation of Disinfection By-products in Indoor Swimming Pools Water**. 279p. Clemson/South Carolina. Dissertation [Doctor of Philosophy Environmental Engineering and Earth sciences] - Clemson University. May 2010.

KANAN, A.; KARANFIL, T. Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: the contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. **Water Research**. v.45. n.2. pp. 926–932. January 2011.

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.

KAPPI, F. A.; TSOGAS, G. Z.; GIOKAS, D. L.; CHRISTODOULEAS, D. C.; VLESSIDIS, A. G. Colorimetric and visual read-out determination of cyanuric acid exploiting the interaction between melamine and silver nanoparticles. **Microchimica Acta**. v.181. pp.623–629. 2014

KARIMI, B. Formation of disinfection by-products in the swimming pool water treated with different disinfection types. **Desalination and Water Treatment**. v.175. pp.174–181. January 2020.

KEUTEN, M. G. A.; PETERS, M. C. F. M.; DAANEN, H. A. M.; DE KREUK, M. K.; RIETVELD, L.C.; VAN DIJK, J. C. Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. **Water Research**. v.53. pp.259–270. 2014.

KOGEVINAS, M.; VILLANUEVA, C. M.; FONT-RIBERA, L.; LIVIAC, D.; BUSTAMANTE, M.; ESPINOZA, F.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; ESPINOSA, A.; FERNANDEZ, P.; DEMARINI, D. M. Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. **Environmental Health Perspectives**. v.118. pp.1531-1537. 2010.

KORTUM, G.; VOGEL, W.; ANDRUSSOW, K. **Dissociation constants of organic acids in aqueous solution**. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) / Section of Analytical Chemistry / Commission on Electrochemical Data. 1960. Disponível em: <<http://publications.iupac.org/pac/pdf/1960/pdf/0102x0187.pdf>>. Acesso em 15 de agosto de 2020.

KUECHLER, T. C. Both Sides of the Cyanuric Acid Stabilizer Debate. **IN: National Environmental Health Association - NEHA, 2015 - Annual Educational Conference**. Orlando, FL. July 14, 2015.

KUHLICH, P.; GÖSTL, R.; TEICHERT, P.; PIECHOTTA, C.; NEHLS; I. Transformations of polycyclic musks AHTN and HHCb upon disinfection with hypochlorite: two new chlorinated disinfection by-products (CDBP) of AHTN and a possible source for HHCb-lactone. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v.399. pp.3579–3588. 2011.

KUZNESOF, P. M. **Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC – anhydrous and dihydrate) Chemical and Technical Assessment (CTA)**. Rome / Italy: FAO - Food and Agriculture Organization. 8p. 2004.

KUZNESOF, P. M. **Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC – anhydrous and dihydrate) Chemical and Technical Assessment (CTA)**. 2003. Rome/Italy: FAO/WHO - Food and Agriculture Organization of the United Nations/ World Health Organization /Expert Committee on Food Additives (JECFA). 61st JECFA - Chemical and Technical Assessment (CTA). Disponível em: <<https://www.fao.org/3/au001e/au001e.pdf2003>> Acesso em 14 de abril de 2022.

LAHL, U.; BÄTJER, K.; DUSZELN, J. V.; GABEL B.; STACHEL, B.; THIEMANN, W. Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. **Water research**. n.15. pp.803–814. 1981.

LA MATTER, D. **Swimming Pool Chemistry**. sd. Disponível em: <<http://www.dougdelamatter.com/website1/science/chemistry/pool/pool1.pdf>>. Acesso em 31 de agosto de 2020.

LAMONT BRADFORD, W. What bathers put into a pool: a critical review of body fluids and a body fluid analog. **International Journal of Aquatic Research and Education**. v.8. n.2. pp.168–181. 2014.

LANTAGNE, D. S.; CARDINALI, F.; BLOUNT, B. C. Disinfection By-Product Formation and Mitigation Strategies in Point-of-Use Chlorination with Sodium Dichloroisocyanurate in Tanzania. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**. v.83. n.1. pp. 135-143. 2010.

LARA, P.; RAMÍREZ, V.; CASTRILLÓN, F.; PEÑUELA, G. A. Presence of Disinfection Byproducts in Public Swimming Pools in Medellín, Colombia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v.17. 4659. 2020.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p. 47-56, 2004.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução a Química da Água**. Rio de Janeiro: LTC., 604p., 2014.

LEÓN, J. G. G. Central american experiences. IN: Simposio Regional Sobre Calidad Del Agua: Desinfección Efectiva. Lima: CEPIS - Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente / OPS - Organización Panamericana de la Salud. pp.1-21. 27-29 oct. 1998.

LINYAN, Y.; CHENE, X.; SHEF, Q.; CAO, G.; LIUA, Y.; CHANGC, V. W. C.; TANGH, C. Y. Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review. **Environment International**. v.121. Part 2. pp.1039-1057. December 2018.

LISBOA, A. S. Superestabilização da piscina. Isso realmente existe? **Revista POOL-LIFE**. n.79. pp.6-8. 2016.

LISBOA, A.S. **Superestabilização da piscina. Isso realmente existe?** Disponível em: <<http://www.pool-life.com.br/materia-interna.asp?id=58>>. 16 de julho de 2016a. Acesso em 16 de fevereiro de 2018.

LOURENCETTI, C.; BALLESTER, C.; FERNANDEZ, P.; MARCO, E.; PRADO, C.; PERIAGO, J. F.; et al. New method for determination of trihalomethanes in exhaled breath: applications to swimming pool and bath environments. **Analytica Chimica Acta**. v.662. pp.23–30. 2010.

LOWRY, R. W. **Cyanuric Acid: It Controls Your Pool**. Houston: Lowry Consulting Group, LLC. 12p. 2012.

MACEDO, J. A. B. **Apostila Química I (Tecnológica)**, UFJF-Depto. de Química, Juiz de Fora, 1992, 98p.

MACEDO, J. A. B. **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e de Indústria de Alimentos**, MG. 90p. Dissertação [Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos]. Universidade Federal de Viçosa. 1997.

MACÊDO, J. A. B.; ANDRADE, N. J.; CHAVES, J. B. P.; et al. Formação de trihalometanos em soluções sanitizantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentos. **SANARE –Revista Técnica da Sanepar**. v.17. n.17. pp.31-48. Jan/Jun de 2002.

MACEDO, J. A. B.; BARRA, M. M. Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias. IN: SIBESA - VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002. **Anais...** Vitória: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental. 2002.

MACÊDO, J. A. B. **Subprodutos do processo de desinfecção de água pelos derivados clorados - Disinfection byproducts – DBP**. Juiz de Fora: Macedo, J. A. B. 67p. 2001.

REVIEWS – SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS & SISTEMAS & TRATAMENTO DE ÁGUA
JORGE MACEDO, D.Sc.

www.jorgemacedo.pro.br

MACÊDO, J. A. B. BARRA, M. M. Processos de desinfecção em derivados clorados orgânicos em águas para abastecimento público. In: Encontro Mineiro de Ensino de Química. Viçosa: Universidade federal de Viçosa. 2003.

MACÊDO, J. A. B. O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização. **Revista Controle da Contaminação**. V.6. pp.32–38. 2003.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 1ª. Edição**. Belo Horizonte: ORTOFARMA, 505p. 2000.

MACEDO, J. A. B. **Águas e Águas. 1ª. Reimpressão**. Belo Horizonte: Editora Varela. 505p. 2001.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 2ª Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG, 997p. 2004.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 3ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 1052p. 2007.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 4ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 944p. 2016.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 4ª. Edição. Reimpressão**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 960p. 2017.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 180p. 2003.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química. 2ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 775p. 2019.

MACEDO, J. A. B. **Água de Lastro & Mexilhão Dourado & Incrustações x Hidrelétricas (A História)**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 323p. 2020.

MACEDO, J. A. B. O estado da arte da relação ácido cianúrico e superestabilização. **Revista Controle da Contaminação**. v.6. n.55. p.32-38. Novembro de 2003a.

MACEDO, J. A. B. **Desinfecção & Esterilização Química**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 737p. 2009.

MACEDO, J. A. B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 2ª. Edição**. Juiz de Fora: CRQ-MG. 450p. 2003c.

MACEDO, J. A. B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 4ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 1009p. 2013.

MACEDO, J. A. B. O uso de derivados clorados orgânicos no processo de desinfecção de água para abastecimento público. IN: Congresso Brasileiro de Química, 2004. **Anais...** ABQ - Fortaleza: Associação Brasileira de Química. 20 a 24 de Setembro 2004a.

MACEDO, J. A. B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. 3ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 450p. 2005.

MACEDO, J. A. B. Otimização do uso da água na avicultura. IN: Conferência APINCO. 2006. Anais... Santos: FACTA – Fundação Apinco de Ciência e Tecnologia Avícolas. 03 a 05 de Maio de 2006.

MACEDO, J. A. B. **O uso de derivados clorados orgânicos na desinfecção de água para abastecimento público - Estudos de Casos "in locus" por Companhias de Saneamento**. Fortaleza: CAGECE. 18 de maio de 2012. Disponível em: <<https://www.aguaseaguas.com/palestras-artigos-cientificos>>. Acesso em 24 de janeiro de 2018.

MAIA, R. V. A. **Avaliação de compostos halogenados em água e ar de piscinas**. 113p. Porto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior de Engenharia do Porto. 2012.

MAIERÁ, N. **Piscinas Litro a Litro**. São Paulo: Mix Editora. sp. 1999.

MANASFI T.; COULOMB, B.; BOUDENNE, J. L. Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v.220. n.3. pp.591-603. 2017.

MARCANO, C. **Avoid Opening Pools to Copper Stains**. March 2017. Disponível em: <<https://aquamagazine.com/features/avoid-opening-pools-to-copper-stains.html#:~:text=The%20purple%20staining%20is%20caused,formed%20something%20called%20copper%20cyanurate.&text=Copper%20cyanurate%20occurs%20when%20excessive,acid%20levels%20measuring%20above%20100ppm>>. Acesso em 03 de dezembro de 2020.

MATTOS, A. A. **Tratamento de água para abastecimento público com o uso de tabletes de ácido tricloroisocianúrico**. IN: Assembleia 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.

MATOS, A.; PIRES, A.; MADEIRA, C. P.; BARREIROS, C.; et al. **Avaliação da Qualidade do Ar Interior em Piscinas Cobertas**. Lisboa: CRSP-LVT/CSAO-INSA. 120p. Setembro de 2006.

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. pp.99-110. Jan/mar 1994.

MEYER, E. M. High Cyanuric Acid Levels & Plaster Degradation In Swimming Pools. **Pool & Spa Marketing**. January 2006.

MITCHELL, P. K. **Effects of Cyanuric Acid (Chlorine Stabilizer) on Swimming Pool Plaster Surfaces**. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry. v.6. n.1. pp.24-62. 2019.

MONTANHA, W. A. A. **Estudo da formação de subprodutos orgânicos halogenados na pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro em água contendo substância húmica aquática**. 85p. Ribeirão Preto. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto. 2007.

MONTEIRO, C. E. **Piscinas –Manutenção e Tratamento da Água**. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 78p., 1984.

MURUGANANDHAM, M.; SURI, R. P. S.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M.; LEE, G.-J.; WU, J. J.; SWAMINATHAN, M. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Review Article. **International Journal of Photoenergy**. v.2014, 2014.

NAP. **A Framework to Guide Selection of Chemical Alternatives**. Washington (DC): NAP - National Academies Press (US). 264p. October 29, 2014.

NIEUWENHUIJSEN, M.; MARTINEZ, D.; GRELLIER, J.; BENNETT, J.; BEST, N.; ISZATT, N.; VRIJHEID, M.; TOLEDANO, M. Chlorination disinfection by-products in drinking water and congenital anomalies: Review and meta-analyses. **Environmental Health Perspectives**. v.117. pp.1486–1493. 2009.

NITT. **Swimming Pool and Spa Water Chemistry**. Missouri Department of Health and Senior Services Section for Environmental Public Health. 59p. sd. Disponível em: <<https://www.nitt.edu/home/students/facilitiesnservices/sportscenter/swimmingpool/Swim-pool-chemistry.pdf>>. Acesso em 12 de janeiro de 2018.

NSW. **Public swimming pool and spa pool advisory document**. Sydney: Health Protection NSW (New South Wales) / NSW Government. 92p. 2013.

O'BRIEN, J. E.; MORRIS, J. C.; BUTLER, J. N. **Equilibria in aqueous solutions of chlorinated isocyanurates**. Chapter 14. pp.333-358. IN: Chemical Water Supply Treatment, in Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution. Michigan: Ed. RUBIN, A. J. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. 1974.

O'BRIEN, J. E. **Hydrolytic and ionization equilibria of chlorinated isocyanurate in water**. Ph.D. Dissertation Cambridge, MA: Harvard University. 1972.

OECD. **SIDS ISOCYANURIC ACID - SIDS Initial Assessment Report for 9th SIAM**. Paris/France: UNEP Publications / Economic Co-operation and Development (OECD). 58p. June 29-July 1, 1999.

OECD. **OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS ReadyBiodegradability / Adopted by the Council on 17th July 1992**. Paris/France: Economic Co-operation and Development (OECD). 62p. July 17, 1992.

OCCIDENTAL. **ACL –Chlorinated Isocyanurates. Detergent, Bleach, Cleaner and Sanitizer Applications – Chlorinated Isocyanurates**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 25p., 1998.

OCCIDENTAL. **Frequently Asked Questions about tOxyChem's ACL® Chlorinated Isocyanurates**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 18p. 01/11/2004. Disponível em: <https://www.oxy.com/globalassets/documents/chemicals/products/other-essentials/acl_faqs.pdf>. Acesso em 14 de abril de 2022.

OCCIDENTAL. **ACL –Chlorinated Isocyanurates. Detergent, Bleach, Cleaner and Sanitizer Applications – Chlorinated Isocyanurates**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 27p. sd. Disponível em: <<http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Products/Documents/isocyanurates/ACLHB%5B1%5D.pdf>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2018.

ORENDA. **The Cyanuric Acid Limit for Public Swimming Pools**. 26/05/2020. Disponível em: <<https://blog.orendatech.com/cyanuric-acid>>. Acesso em 17 de julho de 2022.

OSHA. **Hazard Classification Guidance for Manufacturers, Importers, and Employers**. Washington, D.C: OSHA - Occupational Safety and Health Administration/U.S. Department of Labor. 424p. 2016.

OXYCHEM. **Effect of Cyanuric Acid on Formation of Trihalomethanes**. 1997. IN: Memorandum from T. Kuechler to OxyChem personnel /T. Kuechler to P. M. Kuznesof. 25 April 2003.

PÁDUA, V. L.; AZEVEDO, S. M. F. O., et al. **Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano**. Brasília: FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. 126p. 2007.

PARINET, J.; TABARIES, S.; COULOMB, B.; VASSALO, L.; BOUDENNE, J. L. Exposure levels to brominated compounds in sea water swimming pools treated with chlorine. **Water Research**. v.46. n.3. pp.828–836. 2012.

PARPOOLS. **Purple (Copper) Cyanurate.** 2012/06. Disponível em: <<https://parpools.typepad.com/ronblog/2012/06/purple-copper-cyanurate.html>>. Acesso em 03 de dezembro de 2020.

PARRAT, J.; DONZE, G.; ISELI, C.; PERRET, D.; TOMICIC, C.; SCHENK, O. Assessment of occupational and public exposure of trichloramine in Swiss indoor swimming pools: a proposal for an occupational exposure limit. **Annals of Occupational Hygiene**. v.56. pp.264-277. 2012.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNADO, L.; FERREIRA, J. F.; SOARES, V. L.; LATANZE, R.; et al.. Demanda de cloro e permanganato de potássio para oxidação de substâncias húmicas e avaliação da formação de trihalometanos em água. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22°. 2003. **Anais...**Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental. 2003.

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.

PHIN. **What Causes The Purple In My Pool?** 01/04/2019. Disponível em: <<https://www.phin.co/what-causes-the-purple-in-my-pool/>>. Acesso em 3 de dezembro de 200.

PINTO, G.; ROHRIG, B. Use of chloroisocyanurates for disinfection of water. **Journal of Chemical Education**. v.80. n.1. pp.41-44. 2003.

PISSOL, A.; DE OLIVEIRA, D.; ONIAZZO, G.; VALDUGA, E.; CANSIAN R. The effect of water pressure and chlorine concentration on microbiological characteristics of spray washed broiler carcasses, Poul. **Science Journal**. v.1. pp.63-77. 2013.

POHLING, R. **Reações Químicas na Análise de Água.** Fortaleza: Gráfica Editora Arte Visual. 334p. 2009.

POOLANDSPA. **Swimming Pool Water Chemistry – Balanced Water.** March 7, 2020. Disponível em: <<http://news.poolandspa.com/swimming-pool-water-chemistry-balanced-water/>>. Acesso em 30 de agosto de 2020.

POOLMOLDSOLUTIONS. **Purple or Copper Cyanurate - PurpleStains Vs. Pink Slime.** 2014. Disponível em: <<http://www.poolmoldsolutions.com/purple.html>>. Acesso em 26 de agosto de 2020.

POOLPLAZA. **The Stabilizer Debate.** Disponível em: <https://www.poolplaza.com/pool-school/stabilizer_debate.shtml>. Acesso em 23 de janeiro de 2018.

POOLPRO. **Cyanuric Acid Reagent - Safety Data Sheet.** Revision: 04.06.2018. Disponível em: <<https://www.poolpro.com.au/images/stories/virtuemart/product/MSDS2018/CYANURIC%20ACID%20REAGENT.PDF>>. Acesso em 12 de dezembro de 2018.

POOLSOLUTIONS. **Ben's Best Guess Guide to Swimming Pool Chlorine - ver. 2.0.** 16 Aug 2010. Disponível em: <<http://www.poolsolutions.com/gd/best-guess-swimming-pool-chlorine-chart.html#a>>. Acesso em 03 de janeiro de 2024.

PTWIKIPEDIA. **Melamina.** Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Melamina>>. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

PULSARSYSTEMS. **The Effect of Cyanuric Acid on Disinfection.** 2017. Disponível em: <<https://www.pulsarsystems.net/effects-of-cya-485775.html>>. Acesso em 15 de agosto de 2020.

PWTAG. **Code of Practice / The Management and Treatment of Swimming Pool Water.** Tamworth/UK: PWTAG - Pool Water Treatment Advisory Group. 89p. August 2019.

QUEENSLAND GOVERNMENT. **Extended experimental investigation: The effect of sunlight on the chlorine levels in pools.** State of Queensland/Au: QCAA - Queensland Curriculum and Assessment Authority. 2007. Disponível em: <https://www.qcaa.qld.edu.au/downloads/senior/snr_chemistry_07_ass_chlorine.pdf>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

RAKESTRAW, L. F.; NELSON, G. D.; FLANERY, D. M.; PABST, M.; GREGOS, E.; PLUMRIDGE, A. M.; VATTIMO, R. M. **A Comprehensive Study on The Microbicidal Properties of Stabilized and Unstabilized Chlorine and The Relations hips of Other Chemical and Physical Variables in Public Swimming Pools.** Florida:Occidental Chemical Corporation. 109p. June 2004.

RAMIREZ, C. **The Relation ship Between Chlorine and Cyanuric Acid.** October 2016. Disponível em: <<https://www.inyopools.com/Blog/chlorine-and-cyanuric-acid>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

REIFF, F. M.; WITT, V. M. **Manual de desinfeccion - Guias para la seleccion y aplicacion de tecnologias de desinfeccion del agua para consumo humano em pueblos pequenos y comunidades rurales en America Latina y el Caribe.** Serie Técnica nº 30. Washington, D.C.: OPA/DSA – Organizacion Pannamericana de La Salud/Division de Salud y Ambiente. 227p. Septiembre 1995.

RICHARDSON, S. D. Disinfection by-products: Formation and occurrence in drinking water. **Enc. Environmental Health.** v.2. p.p.110–136. 2011.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D. W.; SCHOENY, R.; DEMARIN, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research.** v.636. pp.178–242. 2007.

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.

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

ROUND, F. E. **Biologia das Algas.** Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 262p. 1983.

RZNISKI, T. A. B. **Tricloraminas no ar em ambientes de piscinas cobertas e sua repercussão no sistema respiratório.** Curitiba. 103p. Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão Ambiental), Universidade Positivo, 2008.

SALDICK, J. Biodegradation of Cyanuric acid. **Applied Microbiology.** v.28. n.6. pp.1004-1008. 1975.

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

SANDEL, B. B. **Disinfection By-products in Swimming Pools and Spas (Technical Progress Report).** Cheshire, Connecticut: Olin Corporation Research Center. 1990.

SANTOS, C. L. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público.** São Paulo. 1988. 217p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo. São Paulo. 1988.

SATSUMA, K. Characterisation of new strains of atrazine-degrading *Nocardioides* sp. isolated from Japanese river bed sediment using a naturally derive drive recosystem. **Pest Management Science.** v.62. n.4. pp.340–349. 2006.

SCHMALZ, C.; FRIMMEL, F. H.; ZWIENER, C. Trichloramine in swimming pools-Formation and mass transfer. **Water Research.** v.45. pp.2681–2690. 2011.

SELMI, G. F. R.; CORREA, C. L.; ZAMBRONE, F. A. D. **Dicloroisocianurato de sódio e Ácido tricloroisocianúrico: uso na desinfecção da água destinada ao consumo humano e implicações para a saúde.** PTPE.016/10-16. Campinas. 05 de janeiro de 2016.

SHARAFI, K.; FAZLZADEH, M.; PIRSAHEB, M.; MORADI, M.; et al. Wastewater disinfection using sodiumdichloroisocyanate (NaDCC) and sodiumhypochlorite (NaOCl): Modeling, optimization and comparative analysis. **Desalination and Water Treatment.** v.66. pp.221–228. March, 2017.

SHARAFI, K.; M.; PIRSAHEB, T.; KHOSRAVI, A.; DARGAHI, M. MORADI, M. SAVADPOUR. Fluctuation of organic substances, solids, protozoancysts, and parasite eggat different units of a wastewater Integrated stabilization pond (full scale treatment plant): a case study, Iran, **Desalination and Water Treatment.** v.57. pp.4913– 4919. 2016.

SHIOMI, N.; YAMAGUCHI, Y.; NAKAI, H.; et al. Degradation of cyanuricacid in soil by *Pseudomonas* sp. NRRL B-12227 using bioremediationwith self-immobilization system. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** v.102. n.3. pp.206–209. 2006.

SIGMA-ALDRICH. **Ácido cianúrico - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ.** Data da revisão 28.03.2019. Versão 1.5. São Paulo: Merck S/A. 10p. 2019.

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.

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

SILVERMAN, R. A.; GORDON, G. Variation of the Absorbance Spectra of Hypochlorous Acid withPerchlorate Concentration – Hypochromic Effect. **Journal of PhysicalChemistry.** v.4. n.6. pp.625-629. 1980.

SIMARD, S.; TARDIF, R.; RODRIGUEZ, M. J. Variability of chlorinationby-productoccurrence in water of indoor and outdoor swimming pools. **Water Research.,** v.47. pp.1763–1772. 2013.

SOARES, J. **DADOS CLOROS ORGÂNICO** [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <j.macedo@terra.com.br>; <barrosdemacedo@gmail.com>; <amc@qclor.com.br>. em 03 de junho de 2020.

SPILIOTOPOULOU, A.; HANSEN, K. M. S.; ANDERSEN, H. R. Disinfection by-product formation of UV treated swimming pool water. In: 6th International Conference Swimming Pool & Spa. Amsterdam, The Netherlands. 17 –20 March, 2015.

STEVENS, A. A.; MOORE, L. A.; SLOCUM, C. J.; SMITH, B. L.; SEEGER, D. R.; IRELAND, J. C. **By-products of chlorination atten operating utilities.** In: Jolley, R. L.; Condie, L. W.; Johnson, J. D.; Katz, S.; Minear, R. A.; Mattice, J. S.; Jacobs, V. A. editors. Water chlorination: chemistry, environmental impact and healtheffects, vol. 6. Chelsea, M. I.: Lewis Publishers. pp.579–604. 1989.

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

SUPPES, L. M. **Exposures and Risks Associated with Activities and Behaviors in Swimming Pool Environments**. Arizona. 148p. Dissertation (Doctor of Philosophy - Environmental Health Sciences) University of Arizona. 2013.

SUPPES, L. M.; HUANG, C.; LEE, W.; BROCKMAN, K. J. Sources of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. **Journal of Water and Health**. v.15. n.5. pp.829-833. 2017.

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.

TANG, H. L.; RISTAU II, R. J.; XIE, Y. F. **Disinfection By-Products in Swimming Pool Water: Formation, Modeling, and Control**. In: Recent Advances in Disinfection Byproducts. Editors: XIE, Y.; MITCH, B.; KARANFIL, T.; WESTERHOFF, P. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society. pp.381-403. 2015. Disponível em: <<http://www.personal.psu.edu/yxx4/2015HaoBook.pdf>>. Acesso em 20 de agosto de 2020.

TEO, T. L.; COLEMAN, H. M.; KHAN, S. J. Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control. **Environment International**. v.76. pp.16–31. 2015.

TERASAKI, M.; MAKINO, M. Determination of chlorinated by-products of parabens in swimming pool water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v.88. n.13. pp.911–922. 2008.

TERASAKI, M.; MAKINO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Journal of Applied Toxicology**. v.29. n.3. pp.242–247. 2009.

THICKETT, K. M.; MCCOACH, J. S.; GERBER, J. M.; SADHRA, S.; BURGE, P. S. Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air. **European Respiratory Journal**. v.19. pp.827-832. 2002.

TORGAN, L. C. Floração de algas: composição, causas e consequências. *Insulta Supplemmata*. v. 19. pp.15-33. 1989.

TRAYLOR, N. **When Pools Turn Purple**. March 19, 2018. Disponível em: <https://www.poolspanews.com/how-to/maintenance/when-pools-turn-purple_o>. Acesso em 27 de agosto de 2020.

TROLI, A. C.; IDE NOBOYOSHI, C.; PALHANO, F. M. M. S.; MATTA, M. H. R. Trihalometanos em água tratada, após cloração com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometro de massa, sistema Purge And Trap. **IN:2º. Simpósio de Recursos Hídricos do Centro Oeste**. 2002. **Anais....**Campo Grande: Associação Brasileira de Recursos Hídrico. 23 a 26 de Julho de 2002.

TROUBLEFREEPOOL. **Degradation of Cyanuric Acid (CYA)**. Mar 2007. Disponível em: <<https://www.troublefreepool.com/threads/degradation-of-cyanuric-acid-cya.8498/>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

UEHARA, M. Y.; VIDAL, L. W. **Operação e manutenção de lagoas anaeróbicas e facultativas**. São Paulo: CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 91p. 1989. (Série Manuais)

REVIEWS – SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS & SISTEMAS & TRATAMENTO DE ÁGUA

JORGE MACEDO, D.Sc.

www.jorgemacedo.pro.br

ULVAL. **Dissociation Constants of Organic Acids and Bases.** sd. Disponível em: <http://www2.chm.ulaval.ca/gecha/chm1903/4_acide-base/organic_acids.pdf>. Acesso em 15 de agosto de 2020.

UNITED KINGDOM. **The Water Supply (Water Quality) Regulations 1989 as Amended by the Water Supply (Water Quality) (Amendment) Regulations 1991: List of Substances, Products and Processes Approved Under Regulations 25 and 26 for Use in Connection with the Supply of Water for Drinking, Washing, Cooking and Food Production Purposes.** Version 2 Amended –. Section 10.A.1. March 2000.

UNITED NATIONS. **Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).** Fourth Revised Edition. New York: United Nations. 561p. 2011.

USEPA. **Guidelines for Water Reuse.** EPA/600/R-12/618. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency (USEPA). 643p. September 2012.

USEPA. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment/EPA/630/P-03/001F.** Washington, DC: USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. wp. September 29, 2005a.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations (NPWDR) - EPA 816-F-09-004.** Washington, DC: USEPA - United States Environmental Protection Agency. MAY 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf>. Acesso em 13 de agosto de 2020.

USEPA. **Integrated Risk Information System (IRIS).** Washington, D.C.: USEPA -United States Environmental Protection Agency. Available from: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/AtoZ.cfm>. Accessed 15 August 2020.

USEPA. **Free Chlorine and Cyanuric Acid Simulator Application Description - Version 0.50 -May 10, 2017/EPA/600/S-17/165.** Washington, D.C.: USEPA - United States Environmental Protection Agency. 13p. June 2017.

USEPA. List N: **Disinfectants for Use Against SARS-CoV-2 (COVID-19). August 20, 2020. Disponível em:** <<https://www.epa.gov/pesticide-registration/list-n-disinfectants-use-against-sars-cov-2-covid-19>>. Acesso em 31 de agosto de 2020.

VILLANUEVA, C. M.; KOGEVINAS, M.; GRIMALT, J. O. Cloracion del agua potable en España y cáncer de vejiga. **Gaceta Sanitaria.** n.15. pp.48-53. 2001.

VILLANUEVA, C. M.; CANTOR, K. P.; CORDIER, S.; JAAKOLA, J. J. K.; KING, W. D.; LYNCH, C. F.; PORRU, S.; KOGEVINAS, M. Disinfection byproducts and bladder cancer. A pooled analysis. **Epidemiology.** v.15. pp.357-367. 2004.

VILLANUEVA, C. M.; CANTOR, K. P.; GRIMALT, J. O.; MALATS, N.; SILVERMAN, D.; TARDON, A.; GARCIA-CLOSAS, R.; SERRA, C.; CARRATO, A.; CASTANO-VINYALS, G. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. **American Journal of Epidemiology.** v.165. pp.148-156. 2007.

YANG, L.; SCHMALZ, C.; ZHOU, J.; ZWIENER, C.; CHANG, V.W.C.; GE, L.; WAN, M.P. An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions. **Water Research.** v.101. pp.535-546. 2016.

YANG, L.; CHEN, X.; SHE, Q.; CAO, G.; LIU, Y.; CHANG, V.; TANG, C.H. Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review. **Environment International.** v.121. pp.1039-1057. 2018.

WACKETT, L. P.; AKSAN, A.; MUTLU, B. R.; et al. **Compositions, devices, and methods involving degradation of cyanuric acid**. Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2015/0353399 A1. Jun. 10, 2015.

WAHMAN, D. G. **Chlorinated Cyanurates (Dichlor&Trichlor) Water Chemistry Implications**. USEPA: EPA Small Systems Webinar Series. 31p. January 30, 2018.

WAHMAN, D. G. Chlorinated Cyanurates: Review of Water Chemistry and Associated Drinking Water Implications. **Journal American Water Works Association**. v.10. n.9. pp.E1–E15. September 2018.

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. 2018a.

WAHMAN, D. G.; ALEXANDER, M. T.; DUGAN, A. G. Chlorinated Cyanurates in Drinking Water: Measurement Bias, Stability, and Disinfectant Byproduct Formation. **Water Science**. v.1. n.2. e1133. 2019.

WANG, X.; LEAL, M. G.; ZHANG, X.; YANG, H.; XIE, Y. Haloaceticacids in swimming pool and spa water in the United States and China. **Environmental Science and Engineering**. v.8. n.6. pp.820–824. 2014.

WENG, S.; BLATCHLEY III, E. R. Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool underconditions of heavy use: national swimming competition. **Water Research**. v.45. n.16. pp.5241-5248. 2011.

WENG, S.; SUN, P.; BEM, W.; HUANG, C.; LEE, L. T.; BLATCHLEY III, E. R. The Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Swimming Pools. **Environmental Science &Technology Letters**. v.1. pp.495–498. 2014.

WHITE, G. C. **Handbook of chlorination and alternative disinfectants**. 3rd Ed. New York: VanNostrand Reinhold. 1308p. July 1, 1992.

WILLIAMS, K. **Cyanurics ~Benefactor or Bomb**. 5p. December 12, 1997. Disponível em: <<https://cdn2.hubspot.net/hubfs/3831534/Cyanurics%20~%20Benefactor%20or%20bomb.pdf>>. Acesso em 17 de julho de 2022.

WITT, V. M.; REIFF, F. M. **Tecnologías de desinfección del agua para comunidades pequeñas y zonas rurales**. IN: La Calidad del Agua Potable en América Latina – Ponderación de los Riesgos Microbiológicos contra los Riesgos de los Subproductos da la Desinfección Química. Washington, D.C.: ILSI Press / Organización Panamericana de la Salud / Organización Mundial de la Salud. pp.153-185. 1996.

WHO. **Guidelines for Safe Recreational-water Environments Final Draft for Consultation - Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments - Chapter 4 Chemical Hazards**. Geneva: WHO - World Health Organization. wp. August 2000.

WHO. **Evaluation of certain food additives and contaminants**. Sixty-first report of the Joint FAO/WHO Committee on Food Additives. Technical Report Series No. 922. Geneva: World Health Organization (WHO). 176p. 2004.

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

WHO. **Sodium Dichloroisocyanurate in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva, Switzerland: WHO -World Health Organization. 7p. 2008.

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 drinking-water quality. 4th ed.** Geneva/Switzerland: World Health Organization. 541p. 2011.

WHO. **What is WHO's Position on Use of the Chlorinated Isocyanurates in Drinking Water?** 2006a. Disponível em: <<http://chlorun.com/docs/WHO.pdf>>. Acesso em 14 de abril de 2022.

WHO/IARC. IARC - **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.** International Agency for Research on Cancer / World Health Organization (IARC/WHO). 26 January 2018. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2018.

WLODYKA-BERGIER, A.; BERGIER, T. Impact of UV disinfection on the potential of model 2102 organic-nitrogen precursors to form chlorination by-products in swimming pool water. **Desalination and Water Treatment.** v.57. n.3. pp.1499-1507. 2016.

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.

WOJTOWICZ, J. A. The Effect of Cyanuric Acid and Other Interferences on Carbonate Alkalinity Measurement. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry.** v.1. n.1. pp.7–13. 2001b.

WOJTOWICZ, J. A. Swimming Pool Water Buffer Chemistry. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry.** v.3. n.2. pp.34-41. 2001a.

WOJTOWICZ, J. A. Effect of Cyanuric Acid on Swimming Pool Maintenance. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry.** v.5. n.1. pp.15-19. 2004.

WU, M. Disinfectants and Disinfection Byproducts Rules (DBPRs) (Stage 1 & 2). **IN: WARWS Spring Conference.** Casper, Wyoming: WARWS - Wyoming Association of Rural Water Systems. April 22, 2015. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-04/documents/dbpr_presentation.pdf>. Acesso em 22 de março de 2016.

ZAPERLON, A.; RODRIGUES, E. M. Os trihalometanos na água de consumo humano. **SANARE –Revista Técnica da Sanepar.** v.17. n.17. pp.20-30. Janeiro/Junho 2002.

ZAYAT, M.; GARCIA-PAREJO, P.; LEVY, D. Preventing UV-Light Damage of Light Sensitive Materials Using a Highly Protective UV-Absorbing Coating. **Chemical Society Reviews.** v.36. n.8. pp.1270-1281. 2007.

ZHANG X.; ECHIGO, S.; MINEAR, R. A.; PLEWA, M. J. Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. **In: Barrett, S. E.; Krasner, S. W.; Amy, G. L., editors. Natural organic matter and disinfection byproducts: characterization and control in drinking water.** Washington, DC: American Chemical Society. pp.299–314. 2000.

ZHANG, X.; MINEAR, R. A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. **Water Research.** v.36. pp.3665–3673. 2002.

ZWIENER, C.; RICHARDSON, S. D.; DEMARINI, D. M.; GRUMMT, T.; GLAUNER, T.; FRIMMEL, F. H. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. **Environmental Science and Technology**. v.41. pp.363-372.2007.