

## **FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM SOLUÇÕES SANIFICANTES UTILIZADAS NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO**

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

**Jorge Antônio Barros de Macêdo<sup>1</sup>**

**Nélio José de Andrade<sup>2</sup>**

**José Benício Paes Chaves<sup>3</sup>**

**Júlio Maria de Andrade Araújo<sup>4</sup>**

**Marco Túlio Coelho Silva<sup>5</sup>**

**Cláudio Pereira Jordão<sup>6</sup>**

1- Bacharel em Química Tecnológica, D.Sc. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Professor Convidado/Pesquisador do Departamento Farmacêutico/FFB/UFJF; Pesquisador do GEA (Grupo de Educação Ambiental)/UFJF

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

2- Engenheiro agrônomo, D.Sc. Tecnologia de Alimentos, Prof. Titular do Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV

3- Engenheiro Agrônomo, Ph.D. Ciência de Alimentos, Prof. Titular Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV

4- Engenheiro Agrônomo, Ph.D. Química de Alimentos, Prof. Titular do Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV

5- Engenheiro de Alimentos, D.Sc. Tecnologia de Alimentos, Prof. Adjunto do Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV

6- Bacharel em Química, Ph.D. Química Analítica, Prof. Titular do Departamento de Química/UFV

#### **Resumo:**

Avaliou-se a formação de trihalometanos (THM), em soluções sanificantes utilizadas na IA (indústria de alimentos), preparadas a partir de água obtida no reservatório da IA, proveniente de processo de desinfecção conduzido na estação de tratamento de água (ETA) de Poços D'Antas, em Juiz de Fora, com pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS). As amostras foram coletadas na caixa de partida da ETA e num ponto da rede (Panificadora/IA). A formação desses compostos foi avaliada nas soluções de DCIS (Dicloroisocianurato de sódio) em concentrações usadas no controle da microbiota de superfícies nas indústrias de alimentos (SA). Essas soluções foram preparadas usando-se água da ETA, coletada após o processo de desinfecção. As concentrações de THM foram determinadas por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar com procedimento de microextração em fase sólida (MEFS). Ocorreu a formação de THM na pré cloração com o HPCS, em níveis considerados relevantes nos dois pontos de amostragem. Na desinfecção por meio da pré-cloração com HPCS, a concentração total de trihalometano (TTHM) nas amostras da ETA e da IA atingiram os valores de 117,52 e 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, com média de três repetições. Os resultados do

teste “t” indicam que em aproximadamente 90% das amostras analisadas o nível de triclorometano (TCM) encontrado é maior no ponto da rede. As concentrações mais elevadas na panificadora são explicadas pela distância que a água percorre até o reservatório da IA, permitindo maior tempo de contato do sanificante com as substâncias húmicas. Os níveis mais elevados detectados na pré-cloração, são devidos à maior concentração de substâncias húmicas na água bruta, o que mostra a importância da coagulação, etapa do tratamento convencional de água, no controle da formação de THM e outros subprodutos da cloração. Para este trabalho vamos utilizar para preparo das soluções utilizadas no processo de desinfecção, a água coletada no reservatório da IA, quando utilizamos a pré-cloração na ETA. Com relação às soluções para uso em SA, cujas concentrações variaram de 7 a 210 mg de CRL.L<sup>-1</sup>, os resultados encontrados mostram a tendência de se manterem constantes ou de reduzirem as concentrações de THM, independentemente dos níveis de DCIS. Este artigo, é parte de uma pesquisa, que confirma a grande viabilidade do uso do DCIS em processos de desinfecção na IA e em ETA, mas ressalta-se a necessidade da utilização de um produto com maior grau de pureza, já que foram detectadas substâncias desconhecidas, a níveis de traços.

## 1- Introdução

No processo de desinfecção da água para o abastecimento público ou para a indústria de alimentos com produtos à base de cloro, existe a probabilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos da cloração, dentre elas destacam-se os trihalometanos (THM), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água. O triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) são os principais compostos oriundos dessas reações.

Em água para abastecimento público as substâncias, como cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, têm sido largamente utilizadas no processo de desinfecção. Este uso está ligado ao custo desta matéria-prima, os níveis utilizados, em geral, variam de 0,2 a um valor máximo de 2 mg.L<sup>-1</sup> de cloro residual livre (CRL) (BRASIL, 2001). Em 1900, foi testado com sucesso o uso de um outro derivado clorado: o dióxido de cloro. Já os serviços de alimentação utilizam, em sua maioria, o diclororisocianurato de sódio (DCIS) em concentrações que variam de 7 a 210 mg.L<sup>-1</sup> de CRT (ANDRADE e MACÊDO, 1996, MACÊDO, 2000).

A partir de 1974, quando nos EUA estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (MACÊDO, 1997).

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 µg.L<sup>-1</sup> como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público (MACÊDO, 1997).

Com a divulgação a partir de 1982 da presença de THM em refrigerantes e da confirmação da correlação entre câncer e THM, alguns países adotaram um valor máximo para TTHM em águas de abastecimento público, sendo o Canadá 350 µg.L<sup>-1</sup>, a Alemanha 25 µg.L<sup>-1</sup>, a Holanda 75 µg.L<sup>-1</sup> e a França 10 µg.L<sup>-1</sup>. No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido (VMP) é 100 µg.L<sup>-1</sup>. Esta legislação ressalta ainda que este

SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br

valor poderá ser revisto, em função de estudos toxicológicos em andamento (MEYER, 1994; MACÊDO, 1995). Em 1998, a EPA, reduziu em 20% os valores preconizados para TTHM, passando para o valor de  $80 \mu\text{g.L}^{-1}$  como a concentração máxima aceitável. Segundo FERREIRA FILHO (2001) espera-se uma redução futura para  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Em 2001, no Brasil entra em vigor a Portaria nº 1469 (BRASIL, 2001), em substituição a Portaria nº 36, mas o nível de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  como valor máximo permitido (VMP) é mantido.

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados potencialmente carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's. Em função dos riscos, a EPA chegou a estabelecer em dezembro de 1993 que 30 substâncias químicas são consideradas nocivas à saúde, dentre essas destacaram-se os THM's e na época se indicava tolerância zero aos trihalometanos, a meu ver uma posição extremamente rígida, que foi alterada posteriormente (MACÊDO, 1997; GRAY, 1994).

Segundo TOMINAGA e MIDIO (1999), os THM's poderão chegar até o homem através da: i) ingestão de água; ii) Lavagem de roupas e louças; iii) Durante o banho; iv) através do uso de piscinas.

A inalação de clorofórmio (triclorometano) durante um banho de ducha, por 9 minutos pode chegar a ser 6 vezes maior que a ingestão da mesma água tratada durante 24 horas (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

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

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

BEECH et al. (1980), publica o trabalho sobre a presença de nitratos, cloratos e trihalometanos em água de piscinas, sendo que, os níveis de TTHM variaram de acordo com o tipo de piscina, sendo os valores encontrados os seguintes: i) piscinas com água 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. Nas piscinas aquecidas existe um risco de exposição maior que nas piscinas de temperatura ambiente.

Na área de piscinas, se destaca em 1999 e 2000, os trabalhos de TARDIFF et al., com duas pesquisas importantes, a primeira sob o título "Disinfection Byproducts (DBP) and their Developmental Hazards and/or Risks to Human Health"; e a segunda pesquisa, "Estimation of the Health Risks and Safety from Exposures to Chlorine and Chloroform for Swimmers in Pools". Como conclusões importantes, os autores, ressaltam: a) a necessidade de continuidade dos estudos toxicológicos para que as informações sobre os riscos da presença de THM possam ser avaliadas sobre uma visão cientificamente correta; b) determina os níveis de triclorometano, que é um THM, capazes de provocar uma intoxicação crônica para piscinas cobertas e externas, sendo que, para piscinas cobertas a lesão dérmica necessita de uma exposição de  $8000 \mu\text{g}$  de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por inalação necessita de uma concentração de  $15 \mu\text{g}$  de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por ingestão necessita uma concentração de  $400 \mu\text{g}$  de triclorometano/pessoa.dia.

Os trihalometanos se enquadram nos grupos de compostos chamados DBP (disinfection byproducts) ou CBP (chlorination byproducts), e como já citado, surgem a partir de 1974, quando nos EUA, estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público, que sofreram processo de desinfecção com derivados clorados, e o câncer, esta pesquisa foi realizada em Nova Orleans, onde a taxa de mortalidade por câncer é uma das mais altas dos EUA (MACEDO, 2000).

A National Academy's Safe Drinking Water Committee levantou a hipótese de que a ingestão de água contendo triclorometano (clorofórmio) na concentração de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ , durante a vida, provoca um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.333 habitantes, com nível de confiança de 95% (ABDEL-RAHMAN, 1982).

CANTOR et al. (1978) publica um trabalho denominado a "Associação da mortalidade por câncer com halometanos em água potável", determinou-se uma correlação positiva dos níveis de THM com vários tipos de câncer, incluindo o de bexiga e cérebro em ambos os sexos.

CANTOR (1982) publica a pesquisa "Evidência Epidemiológica da Carcinogenicidade dos Organoclorados em Água Potável", chegando a conclusão que existe uma correlação positiva e o risco aumenta com o número de anos de exposição aos organoclorados e que deve existir um controle dos níveis dos sub-produtos da cloração e de outros contaminantes orgânicos da água potável e BALSTER e BORZELLECA (1982), fazem a avaliação da toxicidade dos trihalometanos como contaminantes da água potável em ratos.

Novamente CANTOR (1992), publica um novo trabalho no qual associa os subprodutos da cloração com o câncer, apresentando um quadro (Quadro 1) que compara o risco de ter câncer em função do número de anos ingerindo água clorada e do volume de água ingerido por dia.

QUADRO 1- Risco relativo de ter câncer em função do volume de água clorada ingerida diariamente e do número de anos relativos a ingestão da água.

Volume consumido de água clorada (L/dia)	Anos de utilização da água clorada				
	0	1-19	20-39	40-59	> 60
≤ 0,80	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,81 – 1,12	1,0	1,0	0,8	1,6	0,8
1,13 – 1,44	1,2	1,2	0,8	1,3	1,1
1,45 – 1,95	0,8	0,9	1,2	1,7	1,7
1,96	1,2	1,0	1,2	1,7	2,0

Risco máximo = 2

Obs: O Grau de Risco, calculado pela "National Blader Cancer Study" leva em consideração fatores como o consumo de cigarros, idade, sexo, ocupação, área geográfica, tamanho da população, tempo de residência num determinado local.

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

A pesquisa mais recente e que chamou mais atenção foi publicada pelo EWG (Environmental Working Group) e pelo U.S. PIRG (United States Public Interest Research Group) em 2002, que ressalta 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 U.S. EPA estima que CBP's causam mais 9300 casos de câncer na bexiga por ano (EWG, 1999; USPIRG, 2002; AGUAONLINE, 2002; AWWA, 2002, MACEDO, 2002).

Se avaliarmos os dados referentes ao nível de THM's em água potável indicados pela USEPA, pode-se concluir que o problema de THM's está relacionado com a saúde pública, pois este órgão estabelece  $100 \text{ ug.L}^{-1}$  (micrograma por litro) como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público em 1979, em 1998 a EPA estabelece como valor final para concentração máxima  $80 \text{ ug.L}^{-1}$  (MACÊDO, 2001) e como já citado, espera-se uma redução futura, em um segundo estágio, para  $40 \text{ ug.L}^{-1}$  (POMES, et al., 2002; FERREIRA FILHO 2001), esta redução indica uma preocupação com ingestão destes subprodutos da desinfecção, ou seja, em 23 anos o nível máximo permitido na água potável deverá sofrer uma redução de mais de 50%.

## 2- Utilização dos derivados clorados

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

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

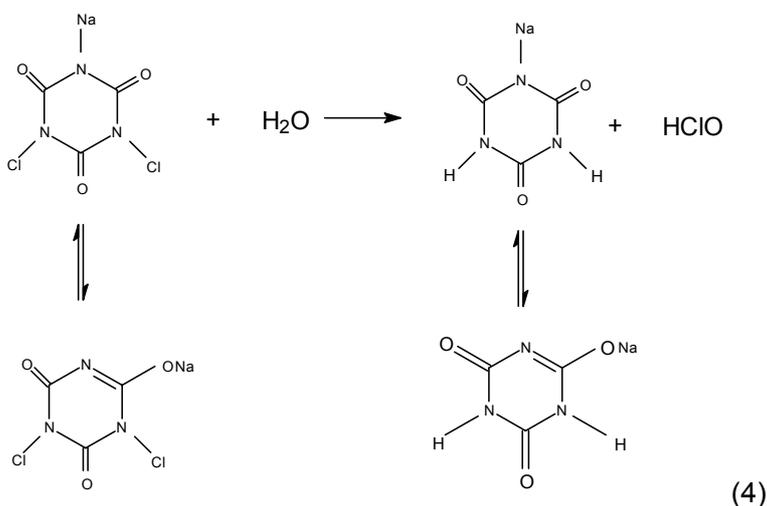
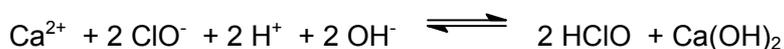
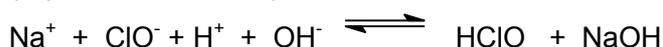
O cloro foi descoberto em 1808 por Sir Humprey Davy e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas sob condições de laboratório pelo bacteriologista Koch, em 1881. O uso do cloro foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1886, para uso como desinfetante. A partir do início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

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

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

## 2.1- Reações do derivado clorado na água

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



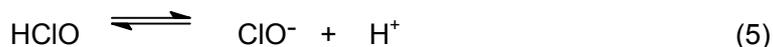
(Dicloroisocianurato de sódio)

Com a relação ao dicloroisocianurato de sódio, deve-se ressaltar que a representação por duas estruturas se deve ao fato de que na produção, do referido produto parte-se do ácido cianúrico que pode apresentar duas formas tautoméricas: i) a

forma enol denominada ácido cianúrico; e ii) a forma ceto, o ácido isocianúrico, cuja diferença está na posição de ligação do hidrogênio, que no caso do ácido cianúrico está ligado ao oxigênio e no ácido isocianúrico está ligado ao nitrogênio (CLEARON, 1997). Fizemos a opção de utilizar o nome dicloroisocianurato de sódio em função de que no Brasil todas as empresas apresentam nos seus documentos técnicos a estrutura química na forma com o sódio ligado no nitrogênio.

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

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



Portanto, os compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos quando a presença de ácido hipocloroso é dominante, ou seja, em pH acima de 8,5 a concentração de HClO em solução é tão pequena que já não teríamos uma ação sanificante eficiente.

## 2.2- O processo de cloração nas estações de tratamento de água (ETA)

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica, que recebe o nome de “demanda de cloro”. Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas inorgânicas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas inorgânicas, tem-se a presença do chamado “cloro livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito (Figura 1). A partir da formação do CRL existe a probabilidade de formação dos chamados THM's.

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC).

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

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

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

A amônia-cloração corresponde à adição de amônia e do derivado clorado simultaneamente. É o processo utilizado em águas que contêm matéria orgânica na forma de fenóis, evitando a formação dos chamados clorofenóis, que são responsáveis por odores e sabores. A escolha deste processo baseia-se no menor poder oxidante das cloraminas inorgânicas, bem como na sua maior estabilidade, conseguindo manter um residual na rede de distribuição, evitando contaminações no interior das canalizações (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985). Os pesquisadores BORGES, GUIMARÃES e EBERLIN (2001), publicam trabalho sobre a determinação de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando-se a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry), obtendo resultados para concentração de

SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br

trihalometanos, na cidade de Paulínia, com valores variando entre 15 a 90  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e para Campinas, obtendo valores entre 5 a 30  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , os menores valores de THM's obtidos para a cidade de Campinas se justifica pelo uso da amônica cloração.

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

O ponto em que o cloro adicionado libera somente  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ , com a finalidade somente de desinfecção, é denominado ponto de quebra ou "break-point" (SANTOS FILHO, 1985; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991).

O processo de desinfecção com a cloração ao "break point" pode ser aplicado na pré-cloração, ou na pós-cloração. Na pré-cloração a adição do derivado clorado faz-se antes de qualquer tratamento, ou seja, logo após a captação da água do manancial. Na pós-cloração o derivado clorado é aplicado após o processo de filtração, neste caso o consumo de cloro é menor, pois grande quantidade de matéria orgânica é retirada pelo processo de clarificação (sedimentação com agentes floculantes), reduzindo a demanda de cloro.

### 2.3- Processo de desinfecção na indústria de alimentos por derivados clorados

Na indústria de alimentos, os derivados clorados têm sido utilizados principalmente no processo de desinfecção das águas de resfriamento, superfícies de alimentos, tubulações, equipamentos, ambientes, pisos e paredes. A desinfecção têm como objetivo eliminar microrganismos patogênicos e reduzir o número de alteradores a níveis considerados seguros (GIESE, 1991; WEI et al., 1985; KATSUYAMA e STRACHAN, 1980).

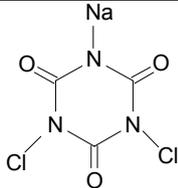
O Quadro 2 relaciona os principais compostos clorados inorgânicos e orgânicos (cloraminas orgânicas) disponíveis para o processo de desinfecção na indústria de alimentos, assinalando as % de CRT, enquanto o Quadro 3 mostra as respectivas estruturas químicas (DYCHDALA, 1977).

QUADRO 2 - Relação dos principais compostos clorados inorgânicos e orgânicos.

Compostos clorados	% de cloro residual total
Hipoclorito de sódio (Inorgânico)	1 – 10
Dicloroisocianurato de sódio (orgânico)	60

Fonte: Adaptado de MACÊDO, 2000.

QUADRO 3- Estruturas químicas dos principais compostos clorados.

Compostos clorados inorgânicos	Fórmulas
Hipoclorito de sódio	NaClO
Dicloroisocianurato de sódio	

Fonte: Adaptado de MACÊDO, 2000.

## 2.4- Informações sobre derivados clorados

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

Na década de 70, surgem os chamados derivados clorados orgânicos, denominados de “cloraminas orgânicas”, destacando-se o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloro isocianúrico (DYCHDALA, 1977, DYCHDALA, 1991; ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; BLATCHLEY III, 1994; BLATCHLEY III e XIE, 1995).

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

Geralmente, os derivados clorados de origem orgânica, são comercializados na forma de pó, possui uma maior estabilidade ao armazenamento do que os compostos clorados inorgânicos, por exemplo, os derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade de 4 meses, enquanto os orgânicos, chegam a alcançar um prazo de validade de 3 a 5 anos (HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; LEVER INDUSTRIAL, 1991; LEVER INDUSTRIAL, 1995; BAYER, sd, HTH, 1999; GENCO, 1998). Também são mais estáveis em solução aquosa o que implica numa liberação mais lenta de ácido hipocloroso e conseqüentemente permanecem efetivos por períodos de tempos maiores, mesmo na presença de matéria orgânica (ANDRADE e MACÊDO, 1996).

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

O ácido tricloroisocianúrico (ATCI), atualmente é utilizado no processo de desinfecção de piscinas, no processo de desinfecção de água para aves e abastecimento público, o ATCI é um produto de natureza ácida, indica-se no caso da água utilizada para

aves a manutenção de residual de 1 a 2 mg de CRL / L nos bebedouros (HIDROALL, sda).

Outra característica que é considerada como vantagem pelo dicloroisocianurato de sódio para seu uso no dia a dia é o pH da sua solução a 1%, que varia de 6,0 a 8,0, enquanto o pH de outros derivados clorados como hipoclorito de sódio e/ou de cálcio varia de 11,0 a 12,5, que é cáustico. O Quadro 4 apresenta os valores do pH para os principais derivados clorados.

QUADRO 4- Valor do pH da solução a 1%.

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

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

O aspecto importante que contribui para o aumento do uso de derivados clorados, de origem orgânica, é sua característica de não formar trihalometanos, em níveis considerados significativos (THM) como subprodutos do processo de desinfecção (MACÊDO, 1997).

Deve-se ressaltar que, derivados clorados de origem orgânica, como o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloroisocianúrico foram “Certificados” para serem utilizados em tratamento químico de água para abastecimento público pelo NSF (National Sanitation Foundation), dos Estados Unidos, em 2002 e o ácido tricloroisocianúrico em julho de 2001 recebeu o registro na EPA (Environmental Protection Agency) para desinfecção de água potável (NSF 2002; OXYCHEM,2001a).

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

### 3. Material e Métodos

#### 3.1. Amostras de água

##### 3.1.1. Amostras da estação de tratamento (ETA)

Amostras de água foram coletadas na ETA, situada no bairro Poço D'Antas, em Juiz de Fora-MG, que utiliza como manancial duas represas intercomunicantes e em níveis diferentes.

A ETA é compacta, constituída por três floco-decantadores com capacidade nominal de 11 L.s<sup>-1</sup> por decantador; três filtros sob pressão constituídos de camadas de pedregulho e areia, com taxa de filtração de 475 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h.

A ETA de Poço D'Antas abastece os bairros de Lourdes, Tiguera e Santo Antônio, com volume aduzido de 2.850 m<sup>3</sup>/24h, com 1.339 economias (hidrômetros), abastecendo uma população aproximada de 7.000 pessoas.

Solução de sulfato de alumínio ferroso líquido foi usada como agente coagulante. Como auxiliar de coagulação e também na correção do pH utilizou-se o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

A água foi fluoretada por meio do sistema de cones, com fluossilicato de sódio. A ETA de Poço D'Antas apresenta flexibilidade operacional, podendo utilizar o HPCL (hipoclorito de sódio) na pré (Figura 1) ou pós-cloração (Figura 2).

A coleta da amostra na ETA foi realizada no reservatório de partida (Figuras 1 e 2).

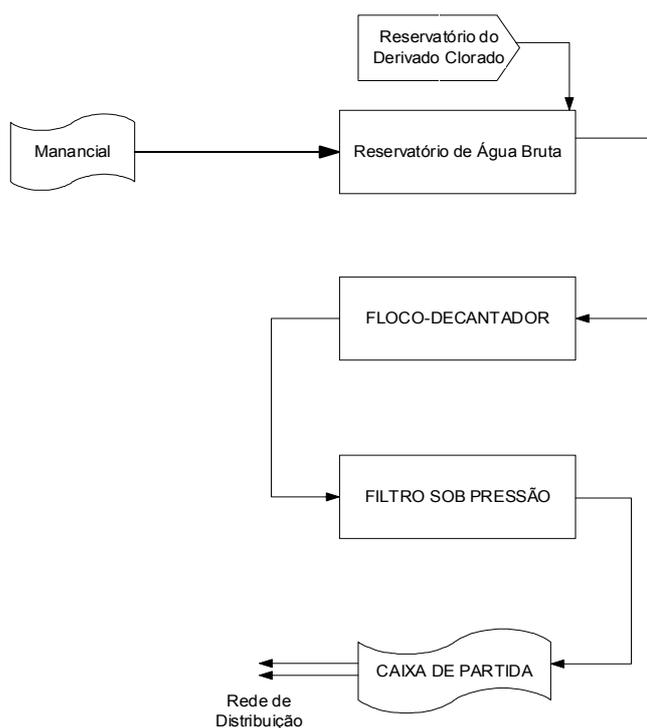


FIGURA 1- Esquema da pré-cloração.

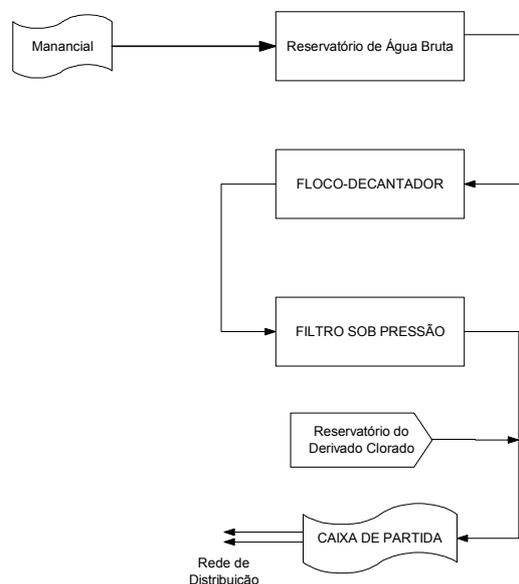


FIGURA 2- Esquema da pós-cloração.

### 3.1.2. Amostras da indústria de alimentos (IA)

Amostras de água foram coletadas em uma Padaria, situada no bairro Santo Antônio, em Juiz de Fora-MG. Esta panificadora possui reservatório com capacidade de 5.000 L. Sua produção diária de pães, bolos e doces abastece 200 a 300 pessoas.

## 3.2. Análise físico-química da água

Amostras de água da ETA e da Panificadora (IA) foram analisadas quanto às concentrações de trihalometanos (THM), o objetivo central desta pesquisa. Além disso, as amostras da ETA e da panificadora, bem como as soluções sanificantes, foram avaliadas quanto a outras propriedades (OP): pH, cor, turbidez, cloro residual total (CRT), cianeto e cloreto. Neste trabalho vamos apresentar somente os resultados referente a cloro residual total, THM's e cianeto, em função de estarmos variando as concentrações de DCIS.

### 3.2.1. Preparo das soluções sanificantes de dicloroisocianurato de sódio (DCIS) com água da indústria de alimentos (IA)

No preparo das soluções sanificantes foi utilizado produto comercial, cuja matéria ativa é o DCIS, que é uma cloramina orgânica, com 45% de teor de matéria ativa

(450.000 mg de CRT/kg do produto). A água utilizada no preparo destas soluções foram coletadas no reservatório da Panificadora (IA).

### 3.2.2. Análise quantitativa e qualitativa dos trihalometanos (THM)

Para quantificar as concentrações de THM nas amostras utilizou-se a cromatografia de fase gasosa, com o método da adição do padrão interno (PI) (ARAÚJO, 1995).

Foi preparada uma solução do PI (diclorometano - DCM) grau cromatográfico MERCK, com pureza mínima de 99,5%. Para isso, adicionaram-se 10 µL do PI em balão volumétrico de 25 mL, completando o volume com metanol grau cromatográfico Merck, com pureza mínima de 99,8%. Esta solução contém 0,398 µg de DCM.µL<sup>-1</sup> de metanol.

A solução-padrão de THM foi preparada a partir de uma mistura de padrões que continha bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM), tribrometano (TBM) e triclorometano (TCM) (SUPELCO, 1995d). A concentração de cada padrão na mistura foi de aproximadamente 200 µg/mL (Quadro 5). Assim, adicionaram-se 4 µL da mistura de padrões e 4 µL do PI em balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com a água da ETA sem cloro residual total (CRT).

QUADRO 5- Características dos padrões de trihalometanos - SUPELCO

Trihalometanos	Porcentagem de pureza	Concentração analítica (µg.mL <sup>-1</sup> )	Desvio-padrão (±)
Bromodiclorometano	96,7	195,0	5,9
Dibromoclorometano	97,9	196,8	5,3
Tribromometano	99,0	201,0	2,3
Triclorometano	98,8	195,3	3,6

Fonte: SUPELCO, 1995d.

As amostras de água da ETA-Poços D'Antas, da panificadora e das soluções para desinfecção de hortigranjeiros em serviços de alimentação foram adicionadas em balão volumétrico de 25 mL que já continha 4 µL do PI e completou-se o volume com a água a ser analisada.

Para extração dos THM e do PI das amostras foi utilizado o procedimento de microextração em fase sólida (MEFS) com fase estacionária polydimethylsiloxane (100 µm). Condicionou-se a MEFS à temperatura de 230°C por uma hora e utilizou-se o tempo de cinco minutos para extração (SUPELCO, 1995a; SUPELCO, 1995b; SUPELCO, 1995c; SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; HUANG, et al., 1997; PAGE e LACROIX, 1997; ARTHUR, et al., 1992).

A desorção dos THM e PI baseou-se em referências bibliográficas (SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; PAGE e LACROIX, 1993; PAGE e LACROIX, 1997) e em experimentação inicial, e concluiu-se que o tempo de seis minutos foi suficiente para a completa desorção dos THM e PI.

### 3.2.3. Cloro residual total (CRT)

Utilizaram-se o Photometer SQ 300 Merck e o Kit Spectroquant<sup>R</sup> 14.828 MERCK que avaliam concentrações de CRT entre 0,008-12 mg de Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

O processo baseia-se na oxidação do dialquil-p-fenilenediamina pelo gás cloro, HClO e hipocloritos para a forma semi-quinoidal de cor vermelho-violeta (MERCK, 199...a).

Em 5 mL da amostra, foram adicionadas uma medida padronizada do reagente Cl<sub>2</sub>-1A e duas gotas do reagente Cl<sub>2</sub>-2A. Após 1 min determinou-se a concentração do CRT a 557 nm (MERCK, 199...a).

### 3.2.4. Cianeto

Utilizaram-se o Photometer SQ 300 Merck Kit Spectroquant<sup>R</sup> 14.800 MERCK, que avalia concentrações de cianeto entre 0,005-0,5 mg.L<sup>-1</sup>, expressas em CN<sup>-</sup>.

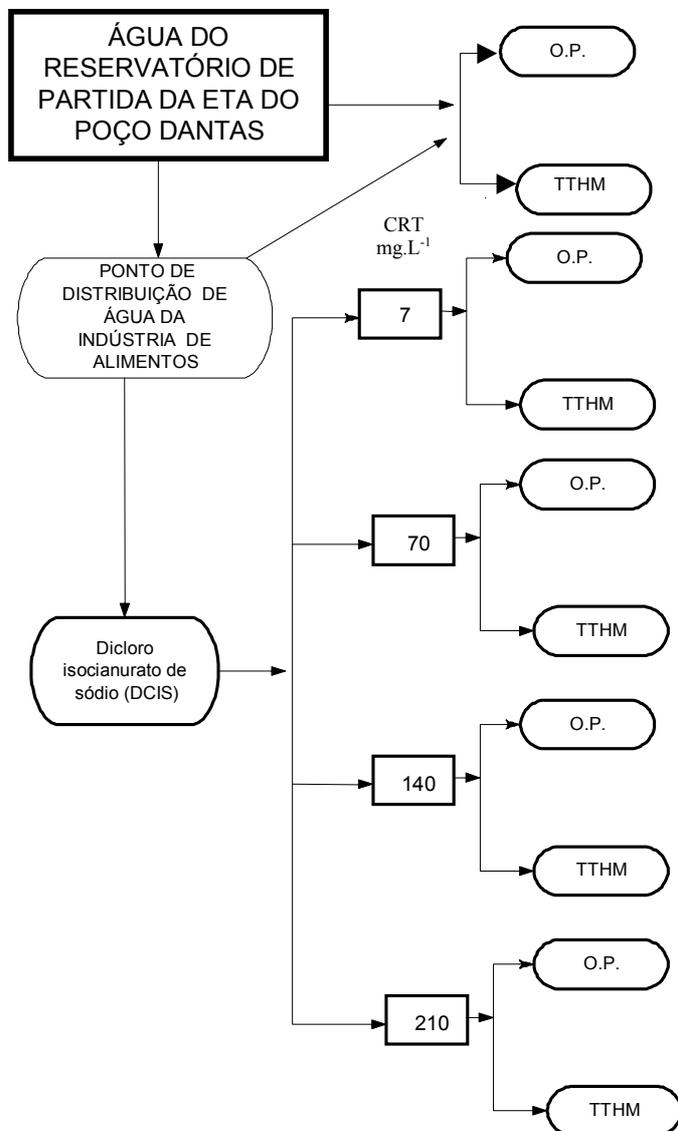
O método baseia-se na reação entre o cloro e o cianeto. Ocorre a formação de cloro-cianogênio, que imediatamente reage com a piridina, originando o glutacona dialdeído, que condensa com 1,3 - ácido dimetil barbitúrico. Forma-se um produto colorido, denominado polimethine violeta (MERCK, 199...c).

Em um tubo contendo 5 mL da amostra de água adicionou-se uma medida do reagente CN-1A. Fechou-se o tubo e agitou até completa dissolução. Em seguida, adicionou-se uma medida do reagente CN-2A, fechou-se o tubo e agitou até completa dissolução. Finalmente, adicionaram-se três gotas do reagente CN-3A, fechou o tubo e agitou até completa homogeneização. Aguardaram-se 5 min e determinaram as concentrações de cianeto, que foram determinadas a 585 nm (MERCK, 199...c).

## 3.3. Fluxograma do delineamento experimental

A Figura 3 representa o delineamento experimental, sendo repetido por três vezes para cada um dos processos de desinfecção: i) pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS); ii) pós-cloração com HPCS. Cada processo de desinfecção, citado anteriormente, foi utilizado na ETA por sete dias. Dentro deste prazo e com uma diferença de 24 horas entre cada amostragem, na caixa de partida da ETA e na Panificadora (IA), coletaram-se amostras de água, em frascos de um litro. Estas amostras ficavam armazenadas no frasco de coleta por 24 horas, à temperatura ambiente. Após este período, foram realizadas análises físico-químicas das outras propriedades (OP) e de THM.

Para comparar as médias dos resultados obtidos na ETA com os da IA, em relação a valores de THM, com processos de pré e pós-cloração, utilizando-se o HPCS, aplicou o teste de “t”, utilizando o programa estatístico SAEG-UFV.



TTHM = Total de trihalometano.

O.P. = Outras propriedades (cloro residual total, cianeto).

CRT = Cloro residual total.

FIGURA 3 – Fluxograma do delineamento experimental.

#### 4. Resultados e discussão

##### 4.1. Análise físico-química de água da estação de tratamento (ETA) e da panificadora (IA), em relação a cloro residual total (CRT) e cianetos.

O Quadro 6 apresenta os resultados das análises físico-químicas referentes a cloro residual total (CRT) e cianeto nas amostras de águas coletadas na ETA-Poços D'Antas e na Panificadora quando se utilizou o hipoclorito de sódio na pré ou pós-cloração.

QUADRO 6– Características físico-químicas da água coletada na ETA e na IA após a pré ou pós-cloração com HPCS (hipoclorito de sódio). (Média de três repetições)

	Pré-Cloração	
	CRT (mg.L <sup>-1</sup> )	Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )
ETA	1,61	0,010
IA	0,60	0,009
Pós-cloração		
ETA	0,66	0,007
IA	0,30	0,007

CRT = Cloro residual total.

ETA = Estação de tratamento de água. IA = Indústria de alimentos.

A redução da concentração CRT da ETA para a IA justifica-se pela reação do cloro com a matéria orgânica presente na rede de distribuição. O aumento do tempo de contato permite a formação de concentrações mais elevadas de THM, diminuindo, portanto, o valor do CRT (SANTOS, 1988; MORAES et al., 1979).

Em relação à concentração de cianeto, observou-se que os valores situaram-se abaixo de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> recomendado pela legislação vigente à época (BRASIL, 1990), atualmente a Portaria 1469 do Ministério da Saúde propõe 0,07 mg.L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2001). A característica química cianeto, classificada pela legislação como componente inorgânico que afeta a saúde, foi incorporada neste trabalho com a função de avaliar a liberação de cianeto em solução aquosa pelo DCIS (dicloroisocianurato de sódio), o que, com certeza, iria inviabilizar tal produto em abastecimento público e na indústria de alimentos.

##### 4.2. Análise físico-química das soluções sanificantes

O Quadro 7 apresenta os resultados da análise físico-química referente a cloro residual total (CRT) e cianeto nas soluções sanificantes preparadas a partir do dicloroisocianurato de sódio (DCIS), nas concentrações usadas para desinfecção de

hortifrutigranjeiros em serviços de alimentação. As águas utilizadas para preparo dessas soluções eram provenientes da ETA-Poços D'antas com de dois processos de desinfecção diferentes: i) pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS), ii) pós-cloração com HPCS. Sendo as amostras coletadas na panificadora (IA).

QUADRO 7 – Características físico-químicas das soluções sanificantes de DCIS preparadas com água da ETA-Poços D'antas, provenientes de diferentes processos de desinfecção, amostras coletadas na IA. Média de três repetições

SS (mg CRT.L <sup>-1</sup> )	Pré-cloração (HPCS)	
	CRT (mg.L <sup>-1</sup> )	Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )
7	6,98	0,009
70	69,94	0,009
140	139,35	0,009
210	210,11	0,009
Pós-cloração (HPCS)		
7	7,05	0,007
70	69,25	0,007
140	139,03	0,007
210	210,46	0,007

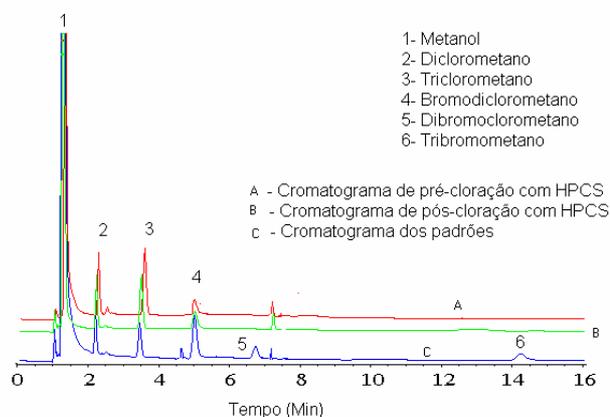
HPCS = Hipoclorito de sódio. CRT = Cloro residual total. SS = Solução sanificante.

As concentrações de cianeto permaneceram em níveis baixos quando se elevou a concentração do cloro residual total (CRT) até 210 mg.L<sup>-1</sup>, independentemente do sanificante e do processo de desinfecção utilizado na ETA. Estes resultados eliminam dúvidas quanto ao uso desse agente no processo de sanificação na indústria de alimentos e em água para abastecimento público.

Os resultados obtidos para o CRT são previsíveis: o aumento da concentração de DCIS resulta num proporcional aumento da concentração do cloro residual total.

#### 4.3. Análise de trihalometano (THM) nas amostras de água da ETA e IA

Pelos resultados apresentados na Figura 4, constatou-se a ocorrência do triclorometano (TCM) e do bromodiclorometano (BDCM) nas amostras de águas coletadas na caixa de partida da ETA, na pré e na pós-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS), quando se superpõem os cromatogramas dessas amostras e o cromatograma dos padrões.



HPCS = Hipoclorito de sódio

FIGURA 4- Superposição de cromatogramas dos padrões e os cromatogramas de amostras de água pré-clorada ou pós-clorada com HPCS, coletadas na caixa de partida da ETA.

A água que recebeu o tratamento de pré-cloração e cujas amostras foram coletadas na ETA, apresentou concentrações de TCM que variaram entre 46,72 e 145,24  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 107,93  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Já as concentrações de BDCM encontravam-se entre 8,24 e 11,64  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 9,59  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Quando o tratamento foi pós-cloração e as amostras foram coletadas na ETA, as concentrações de TCM situaram-se entre 46,64 e 50,84  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 48,97  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Já as concentrações de BDCM, de 4,97 a 11,18  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 7,70  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

A água coletada na panificadora (IA), representando uma indústria de alimentos e cujo processo de desinfecção na ETA foi a pré-cloração, continha concentrações de TCM entre 87,08 e 344,48  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com a média no valor de 209,55  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e concentrações de BDCM assumindo valores que variaram de 9,77 a 13,11  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 11,39  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Assim, a concentração média do total de trihalometano (TTHM) foi de 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , bem acima do valor encontrado na ETA, ou seja, 117,52  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . O maior tempo de contato do cloro existente na água com substâncias húmicas nas tubulações que transportam água entre a ETA e o reservatório da panificadora explica esse aumento nos teores do triclorometano (SANTOS, 1988).

As análises da água coletada na panificadora, mas sendo a pós-cloração o processo de desinfecção efetuado na ETA, mostraram concentrações de TCM entre 49,64 e 77,56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 65,32  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , e de BDCM entre 8,06 e 9,19  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 8,69  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Como era de se esperar, a concentração de THM encontrada para o processo de pós-cloração, valor médio de  $74,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ , é inferior àquela determinada quando o processo de desinfecção da água foi a pré-cloração, valor médio de  $220,94 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

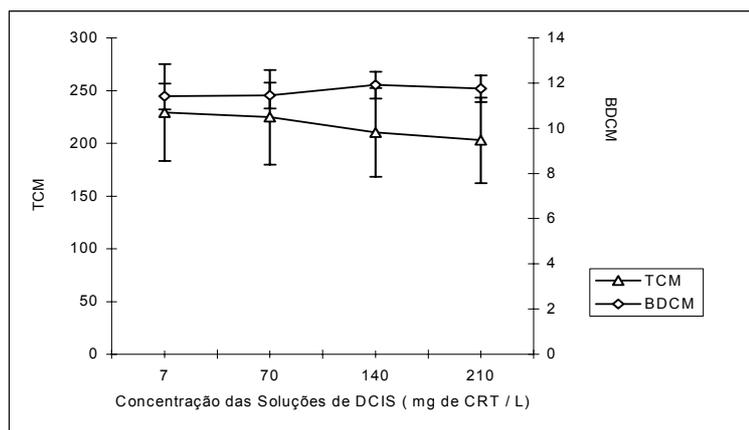
Os valores das concentrações de THM's, considerados altos, para o processo de pré-cloração, podem ser justificados, pois coincidentemente o experimento usando-se pré-cloração foi conduzido após ocorrerem chuvas na região, dois dias antes da amostragem, conforme informações do Departamento de Geociências da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Os níveis de precipitação pluviométrica passam do valor 0 (zero) mm no final do mês de fevereiro para 129,6 mm nos dias iniciais do mês de março. As chuvas provocam maior arraste de substâncias húmicas para dentro do manancial, aumentando a possibilidade do contato do hipoclorito de sódio (HPCS) com os precursores dos trihalometanos (SANTOS, 1988).

Por outro lado, sabe-se que o processo de coagulação reduz de maneira significativa o material húmico, que é precursor da formação de THM (BATALHA, 1979; SANTOS, 1988).

Constata-se, portanto, que pontos da rede de distribuição apresentarão níveis maiores de THM para ambos os processos de desinfecção, pré ou pós-cloração com HPCS. Pesquisas têm demonstrado resultados semelhantes (SANTOS, 1988).

A Figura 5 mostra o gráfico das concentrações médias de TCM e BDCM nas soluções de DCIS preparadas com água coletada na panificadora a partir de água pré-clorada na ETA com HPCS, a minha opção de escolher a água pré-clorada para preparo das soluções sanificantes do DCIS e avaliar o aumento do nível de THM's em função do aumento da concentração de DCIS, se prende ao fato que na pré-cloração obtivemos maiores concentrações de THM's.

As concentrações de TCM atingiram valores médios de 229,15; 224,76; 210,36; e  $202,81 \mu\text{g.L}^{-1}$  para soluções contendo 7, 70, 140 e 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>. Com relação ao BDCM, valores médios de 11,41; 11,45; 11,91; e  $11,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Na Figura 5, verifica-se a tendência de manutenção ou diminuição das concentrações dos THM, mesmo aumentando a concentração de DCIS.



TCM = Triclorometano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). BDCM = Bromodiclorometano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

FIGURA 5– Concentrações médias de TCM e BDCM em soluções de DCIS preparadas a partir de água coletada na IA e pré-clorada com HPCS na ETA.

Outro aspecto importante a ser considerado no preparo de soluções para desinfecção de hortifrutigranjeiros é o tempo envolvido no preparo da solução até o momento da desinfecção. Nos serviços de alimentação, as soluções são preparadas antes do início do processo de desinfecção. Neste trabalho, as soluções foram mantidas à temperatura ambiente por três horas, como forma de simular as condições reais das indústrias de alimentação. Geralmente, admite-se que este tempo é curto para a formação de THM (AWWA, 1982).

Deve ser ressaltado pelos resultados obtidos em outros experimentos dentro desta mesma pesquisa que constatou-se um pico de substância desconhecida em tempo de retenção menor ao do TCM nos cromatogramas referentes às soluções de DCIS. Esse pico pode ser observado nas soluções sanificantes de 70, 140 e 210 mg.L<sup>-1</sup> preparadas a partir da água cujo processo de desinfecção da ETA utiliza-se de pós-cloração com DCIS. Sua área é visualmente crescente com o aumento da concentração de DCIS, mas ainda em concentração em nível de traço. Esta parte da pesquisa não foi apresentada neste artigo em função de que com o uso do DCIS no processo de pós-cloração na ETA não obtivemos concentrações de THM's em níveis considerados significativos e este artigo tem a finalidade de avaliar a possibilidade do incremento da formação THM's no preparo de soluções sanificantes com DCIS utilizando água proveniente da ETA que já possui a presença de THM's.

## 5. Conclusões

Com relação à concentração de TTHM, o DCIS mostrou-se viável para o preparo de soluções mais concentradas usadas no processo de desinfecção nas indústrias de alimentos e na sua utilização em estações de tratamento de água. As concentrações de TTHM apresentaram tendência de manutenção ou de redução, independentemente do processo de desinfecção utilizado na ETA e do aumento da concentração de DCIS.

## 6. Bibliografia

- ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v.2, n.3, p.165-166, 1982.
- AGUAONLINE, **Relatório da AWWA alerta sobre água segura**. Capturado em 02 de fevereiro de 2002. Online. Disponível na internet <http://www.aguaonline.com.br/pgcategorias.asp?codigo=215&categoria=Empresas%20e%20Produtos&edicao=93>
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION-AWWA. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Washington, D.C.: 1982. 293p.
- ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.

- SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos - teoria e prática**. Viçosa: UFV, Imprensa Universitária, 1995. 335p.
- ARTHUR, C. L., POTTER, D. W., BUCHHOLZ, K.D. et al. Solid-phase microextraction for the direct analysis of water: theory and practice. **The Magazine of Separation Science**, v.10, n.9, p.656-661, Sept. 1992.
- AWWA. **Report addresses DBP risks to pregnant women**. Capturado em 14 de fevereiro de 2002. Online. Disponível na internet <http://www.awwa.org/news/011002.htm>
- BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, p.127-136, 1982.
- BATALHA, B. L. A presença do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 10, 1979, Manaus. **Anais....**Manaus: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 1979. p.1-45.
- BAYER. **Aquatabs - Linha higiene Bayer**. São Paulo: sd (Folder)
- BAYER, Pesquisa de Opinião Pública: Preferência entre dois agentes descontaminantes usados para água de consumo. **Higiene Alimentar**, v.13, n.63, 9p., Jul/Agosto 1999.
- BEECH, J. A., DIAZ, R., ORDAZ, C., PALOMEQUE, B., Nitrates, Chlorates and Trihalomethanes in Swimming Pool Water. **Public Health Briefs-AJPH**, v.70, n1, p.79-82, jan. 1980.
- BLATCHLEY III, E. R., XIE, Y. Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.67, n.4, p.475-481, 1995
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.66, n.4, p.361-368, 1994.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 5.ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2000. 1162p.
- BORGES, J. T., GUIMARÃES, J. R., EBERLIN, M. N. Determinação de trihalomentos em águas de abastecimento público utilizando a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry). IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, **Anais....**João Pessoa, PB: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 2001.

- SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 1469, de 29 de dezembro de 2000, Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, n.14E, 19 jan. 2001. Seção 1.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 36, de 19 de janeiro de 1990, Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, v.128, n.16, p.1651-1654, 23 jan. 1990. Seção 1.
- CANTOR, K. P., HOOVER, R., MASON, T. J. et al. J. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. **Journal National Cancer Institute**, v.61, n.4, p.979-985, Oct. 1978.
- CANTOR, K. P. Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v.46, n.12, p.187-195, 1982.
- CANTOR, K. P., Cancer risks associated with chlorination byproducts. **Water Quality Research Council**, v.10, n.2, p.2-3, 1992.
- CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technol.**, v.19, n.17, p.183-187, 1956.
- CLEARON, **Acid Granular Cyanuric – Technical Product Bulletin**. New York: Clearon Corp., 22p., 1997.
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991. p. 131-151.
- EWG. **Tap water chemical risky for the pregnant – US study**. Capturado em 14 de Janeiro de 1999. Online. Disponível na internet <http://www.ewg.org/news/story.php?id=487>
- FERREIRA FILHO, S. S., Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.1 e 2, p.53-60, Jan/Junho 2001.
- GIESE, J. H. Sanitation: the key to food safety and public health. **Food Technology**. v.45, n.12, p.73-80, 1991.
- GENCO, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SÃO PAULO: Genco Química Industrial Ltda. 7p. Setembro/1998.

- SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufff.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufff.br / j.macedo@terra.com.br
- GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.
- HIDROALL, **HCL60 – Ácido tricloro isocianúrico**. CAMPINAS; HidroAll Ltda. 19p., Setembro/2000a.
- HIDROALL, **HCL90 E HCL56 – Dicloroisocianurato de sódio**. CAMPINAS: HidroAll Ltda. 19p., Dezembro/2000b.
- HIDROALL, **AVICLOR – Ácido tricloro iso cianúrico em tabletes**. CAMPINAS: HidroAll Ltda., 1p., sd. (Boletim Técnico)
- HIDROALL, **Manual prático de tratamento de piscinas – HIDROALL**. CAMPINAS: HidroAll Ltda., 20p. sd.
- HTH, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SALTO: Arch Química Brasil Ltda., 3p., Janeiro/1999.
- HUANG, S., TING, C. Y., LIN, C. Determination of haloethers in water by solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v.769, p-239-246, 1997.
- KATSUYAMA, A. M., STRACHAN, J. P. **Principles of food procesing sanitation**. Washington, D.C.: The Food Processors Institute, 1980. 301p.
- LAUBUSCH, E. J., **Clorination and other disinfection processes**. In: Water quality and treatment: a handbook of public water supplies (American Water Works Association - AWWA), New York: McGraw-Hill, 1971. p.158-224.
- LEITÃO, M. F. F. **Controle de sanificação na indústria de alimentos**. Campinas: ITAL, 1976. 71p.(Instruções Técnicas, 11).
- LEVER INDUSTRIAL. **Sumaveg –Hazard classification**. London: Unilever U.K. Central Resources Limited. 4p. Abril/1995.
- LEVER INDUSTRIAL. **Hipoclor – Ficha sobre segurança do produto**. São Paulo: Lever Industrial. 4p., fevereiro/1991.
- MACÊDO, J. A. B., ANDRADE, N. J., Formação de Trihalometanos em águas cloradas para abastecimento público e indústrias de alimentos. In: CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS, 13, 1995, Juiz de Fora, **Anais...** Juiz de Fora-MG: Centro de Pesquisa e Ensino Instituto Cândido Tostes, 1995. 324p. p.45-48.
- MACEDO, J. A. B., **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e Indústria de Alimentos**. Viçosa, MG. 90p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- MACEDO, J. A. B., **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 505p. 2000.

- SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br
- MACEDO, J. A. B., **Introdução a Química Ambiental**. Belo Horizonte: Macedo, 487p. 2002.
- MARRIOT, N. G. **Principles of food microbiology**. New York: Chapman & Hall, 421p. 1995.
- MERCK, **Chlorine**, Spectroquant 14828. Darmstadt: [199\_a]. (folder)
- MERCK, **Cyanide**, Spectroquant 14800. Darmstadt: [199\_c]. (folder)
- MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.
- MORAES, S., AIBA, C. J., SUZUKI, M. **Trihalometanos - estudo e método de determinação na água para consumo**. São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1979. (Manual Técnico da Divisão de Análises Especiais).
- NSF. **NSF Certified Products – Public Water Supply Treatment Chemicals**. Capturado em 09/04/2002. Online. Disponível na Internet em <http://www.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?Company=34810&Standard=060>
- ODLAUG, T. E., PFLUG, I. J. Sporidical properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.** v.39, n.7, p.493-498, 1976.
- OXYCHEM. **Folha de dados de segurança (MSDS) do dicloroisocianurato de sódio**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 8p., 2001.
- OXYCHEM. ACL 90EUP **Chloraniting Composition**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 20p., 2001a.
- PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods. **Journal of Chromatography**, v.648, p.199-211, 1993.
- PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices. **Journal of Chromatography A**, v.757, p-173-182, 1997.
- POMES, M. L., LARIVE, E. M., THURMAN, E. M., et al., **Sources and halocetic Acid/trihalomethane formation potentials of aquatic humic substances in the Wakarusa River and Cliton Lake near Lawrence, Kansas**. Capturado em 23 de Maio de 2002. On line. Disponível na Internet <http://ks.water.usgs.gov./Kansas/pubs/abstracts/ etm.est.v3420.html>
- RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.

- SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.  
www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br  
jmacedo@fbio.ufjf.br / j.macedo@terra.com.br
- SANTOS, C. L. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público.** São Paulo: USP, 1988. 217p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, 1988.
- SANTOS FILHO, D. F. S. **Tecnologia de tratamento de água.** São Paulo: Nobel, 1985. 251p.
- SUPELCO. **Solid phase microextraction fiber assemblies.** Bellefonte: 1995a.
- SUPELCO. **Solid phase microextraction of volatile compounds in US EPA Method 524.2.** Bellefonte: 1995b. (Application note, 11)
- SUPELCO. **Fast analysis of volatile organic compounds by solid phase microextraction/capillary GC.** Bellefonte: 1995c. (Application note, 56)
- SUPELCO. **Certificate of analysis.** Bellefonte: 1995d. (Folder)
- SUPELCO. **Solid phase microextraction: solventless sample preparation for monitoring flavor and fragrance compounds by capillary gas chromatography,** Bellefonte: 1995e. (Bulletin, 869)
- SUPELCO. **EPA Procedures for water pollution analyses - capillary methods GC,** Bellefonte: 1991. (Bulletin, 872b)
- TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Disinfection byproducts (DBP) and their developmental hazards and/or risks to human health.** Virgínia: The Chlorine Chemistry Council. 36p., July 1999.
- TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Estimation of health risks and safety form exposures to chlorine and chloroform for swimmers in pools.** Maryland: National Association of Gas Chlorinators, Chlorine Chemistry Council, California International Chemical Company. 62p., November 2000.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. **Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse.** 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.
- TERRONES, M. G. H., MELO, G. S., MELO, L. O., FUCHS, C. R., Análises de defensivos agrícolas no leite. IN: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 1996, Viçosa, **ANAIS.....**, Viçosa-MG, 1996, 200p., p.73.
- TOMINAGA, M. Y., MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v.33, n.4, p.413-421, Agosto 1999.
- USPIRG. **Chlorine byproducts in tap water put 137,000 U.S. pregnancies at risk of miscarriage, birth defects.** Online. Capturado em 14 de Janeiro de 2001. Online. Disponível na internet <http://uspirg.org/newsroom/enviro/020108toxic.htm>

SANARE – Revista Técnica da Sanepar, v.17, n.17, Janeiro/Junho 2002, p.31-48.

[www.aguaseguas.ufff.br](http://www.aguaseguas.ufff.br) / [www.aguaseguas.hpg.com.br](http://www.aguaseguas.hpg.com.br)

[jmacedo@fbio.ufff.br](mailto:jmacedo@fbio.ufff.br) / [j.macedo@terra.com.br](mailto:j.macedo@terra.com.br)

WEI, C., COOK, D. L., KIRK, J. R. Use of chlorine compounds in the food industry. **Food Technology**, v.39, n.1, p.107-115, 1985.

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