

OZÔNIO

1- OZONE x COMPLEMENTATION OF INFORMATION (NDMA TRAINING, HYDRAULIC NETWORK EXTENSION FOR CONTACT TIME, FREE CHLORINE RESIDUAL)

1- OZÔNIO x COMPLEMENTAÇÃO DE INFORMAÇÕES (FORMAÇÃO DE NDMA, EXTENSÃO DE REDE HIDRÁULICA PARA TEMPO DE CONTATO, RESIDUAL DE CLORO LIVRE)

1.1- Introdução

1.2- Outras informações sobre NDMA (N-nitrosodimetilamina) – Revisão bibliográfica

1.3- A relação da formação de NDMA (N-nitrosodimetilamina) e ozônio

1.3.1- Observação

1.3.2- Ozônio

1.3.3- O tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada

1.3.3.1- Informações iniciais

1.3.4- Extensão de rede hidráulica para tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada

1.3.5- Observação – Quaternário de Amônio

1.3.6- Pontos relevantes sobre a aplicação do ozônio na água da piscina, que devem ser esclarecidos ao consumidor no momento da aquisição do gerador de ozônio

1.3.7- A relação do processo de desinfecção com derivados clorados (cloração) e formação de NDMA

1.3.8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

2- OZONE AND ITS DISGUSTED SON THE “BROMATE”

2- OZÔNIO E O SEU FILHO DESDENHADO O “BROMATO”

2.1--Introdução

2.2- A toxicidade do bromato

3- THE POSSIBLE ROUTES OF FORMATION OF BROMATE

3- AS POSSÍVEIS ROTAS DE FORMAÇÃO DO BROMATO

3.1- Informações iniciais

3.2- Rotas de formação de bromato (BrO3-)

3.2.1- A rota mais rápida para obtenção de bromato (BrO3-) na utilização de ozônio no tratamento de água potável ou de águas de piscinas

4- THE APPLICATION OF OZONE IN ORDER TO REDUCE THE FORMATION OF BROMATE

4- A APLICAÇÃO DO OZÔNIO DE MODO A REDUZIR A FORMAÇÃO DE BROMATO

4.1- Informações importantes

4.2- A utilização do ozônio de forma a reduzir a probabilidade de formação de bromato (BrO_3^-)

4.3- Conclusões

5- PUBLICATION RELATED TO THE CONTRIBUTION OF BROMATE FORMATION BY CHLORINATED DERIVATIVES

5- PUBLICAÇÃO RELACIONADA A CONTRIBUIÇÃO DE FORMAÇÃO DE BROMATOS POR DERIVADOS CLORADOS

5.1- Conclusão

6- SOME DISADVANTAGES OF USING OZONE

6- ALGUMAS DESVANTAGENS DO USO DO OZÔNIO

a) O ozônio atua somente dentro da rede hidráulica de retorno para a água da piscina e não garante a segurança microbiológica da água dentro do tanque da piscina, pois não mantém residual

b) Deve-se ESCOLHER QUAL AÇÃO SE DESEJA DA SUBSTÂNCIA QUÍMICA OZÔNIO (O_3) no meio aquoso

b.i) Se deseja que o ozônio tenha atuação de desinfecção/oxidação

b.ii) Se deseja que o ozônio tenha atuação eficiente no processo de oxidação com presença de radicais hidroxil (OH^\bullet - ORP = 2,54 mV)

c) O ozônio é um processo de desinfecção secundário

d) A variação de temperatura influencia drasticamente a solubilidade do ozônio no meio aquoso

e) O ozônio é um gás extremamente instável e tóxico, requer mão de obra especializada e condições específicas nos locais de instalação.

7- INDICATED/CONCEPTUAL QUESTIONS/CONSIDERATIONS/CONTRADICTIONS PRESENTED BY MR. CARLOS HEISE (CEO PANOZON) VIA EMAIL

7- QUESTIONAMENTOS/ PONDERAÇÕES/CONTRADIÇÕES INDICADAS/CONCEITUAIS APRESENTADAS POR SR. CARLOS HEISE (CEO PANOZON) ATRAVÉS DE E-MAIL

7.2.1- Informações iniciais

7.2.2- O e-mail do Sr. Carlos Heise (CEO PANOZON) (HEISE, 2022)

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

1- OZÔNIO x COMPLEMENTAÇÃO DE INFORMAÇÕES (FORMAÇÃO DE NDMA, EXTENSÃO DE REDE HIDRÁULICA PARA TEMPO DE CONTATO, RESIDUAL DE CLORO LIVRE)

1.1- Introdução

A informação sobre o processo de desinfecção com ozônio é muito restrita, pouquíssimas informações sobre detalhes do processo. Basta avaliar, o que foi publicado envolvendo o subproduto “bromato” no Brasil foi a primeira publicação que levantou questões sobre o assunto.

É importante ressaltar que, a afirmação de que **“o subproduto do processo de desinfecção com ozônio é o oxigênio dissolvido”** é uma clara afirmação vinculada a Fake-Química, os **subprodutos da desinfecção com ozônio** são o **“BROMATO”** (será apresentado a seguir) e a **“NDMA”**, ambos reconhecidos pela **IOA (The International Ozone Association)**.

É necessário inicialmente definir a **Hidrólise**: **“é um fenômeno químico no qual uma molécula é quebrada em MOLÉCULAS MENORES na presença de água. A água é o principal reagente de uma reação de hidrólise”**.

Logo, **NÃO CONFUNDA** o **produto da HIDRÓLISE do ozônio (O₃)** que é o **“oxigênio (O₂)”** com os **SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO do ozônio** que são: **“NDMA e BROMATO”**.

Em resumo, os interessados em vender ozonizadores, mudam os conceitos anteriores, confundem: **“centavos novos com sentar nos ovos”**.

Surge a publicação **“The Occurrence of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools: An Overview”** (MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021), que confirma a presença de um “novo” subproduto em águas de piscinas a N-nitrosodimetilamina (NDMA).

A pesquisa de WALSE, MITCH (2008) com o título **“Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools”**, apresenta a NDMA com uma substância que pode se apresentar em águas de piscinas. A publicação de MULLER (2010) com o título **“The Danger of the Swimming Pool: Nitrosamine Carcinogens”**, ressalta a questão envolvendo o NDMA. A pesquisa KEMPER, WALSE, MITCH (2010) no artigo **“Quaternary amines as nitrosamine precursors: a role for consumer products”**, apresenta um dos precursores da formação da NDMA.

Segundo MITCH, SEDLAK (2002) a N-nitrosodimetilamina (NDMA) é um potente carcinógeno que surge com a reutilização indireta de água potável durante o processo de desinfecção, **cloração de águas residuais**.

A N-nitrosodimetilamina (NDMA) foi identificada como carcinogênica, mutagênica, e composto teratogênico, considerado um carcinogênico humano (RICHARDSON, 2005). A NDMA mostrou ser um principal contribuinte para o aumento do risco de câncer ao longo da vida em humanos [SAKAI, TOKUHARA, MURAKAMI, et al. (2016) apud MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021]. O Relatório da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) identificou que as nitrosaminas estão entre os potenciais carcinogênicos contaminantes enfatizados para ações de monitoramento [ROBERSON (2011) apud MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021]. O primeiro relatório documentado sobre a presença de NDMA nas águas foi na década de 1970 [NAWROCKI, ANDRZEJEWSKI (2011)

apud MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021]. Várias nitrosaminas submetidas a testes de carcinogenicidade também foram encontradas em animais e em outras fontes que incluem fumaça de cigarro, efluentes de pesticidas, indústrias de cosméticos, metais, borracha e curtumes [PLANAS, PALACIOS, VENTURA, et al. (2008) apud MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021].

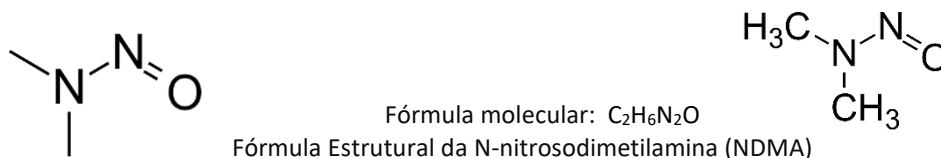
Na procura de informações sobre NDMA (**N-nitrosodimetilamina**) encontramos a dissertação de RODRIGUES (2020) defendida junto à UNICAMP para receber o título de Mestre em Tecnologia, na área de Ambiente, na qual informa que **estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA**.

27

3.2.2 Ozônio

O ozônio não gera subprodutos clorados como os trihalometanos, no entanto, pode gerar orgânicos (aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas) e inorgânicos (bromato). Recentes estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA (AGBABA *et al.*, 2015; DE VERA *et al.*, 2015; MAO *et al.*, 2014; MOLNAR *et al.*, 2013).

Fonte: RODRIGUES, 2020.



A questão do NDMA se tornou tão importante que é considerada uma barreira para a utilização do ozônio (O_2).



technology for potable water reuse applications (Gerrity and Snyder 2011). However, the formation of ozone byproducts, such as N-Nitrosodimethylamine or NDMA (Figure 1.1), is an issue that could limit the use of ozone for potable water reuse.

No entanto, a formação de subprodutos de ozônio, como N-Nitrosodimetilamina ou NDMA (Figura 1.1), é um problema que pode limitar o uso de ozônio para reuso de água potável. (grifo nosso)

Fonte: MARTI, 2016.

1.2- Outras informações sobre NDMA (N-nitrosodimetilamina) – Revisão bibliográfica

O artigo de ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008) indica que a **ozonização de soluções aquosas que contenham dimetilamina (DMA)** também leva à formação de nitrosodimetilamina (NDMA). O rendimento da reação é baixo (menor que 0,4% em relação ao DMA) e aumenta com o incremento do pH. O tempo de contato, a razão ozônio/DMA e os captadores de radicais são outras variáveis que controlam o rendimento da reação. Dados da literatura e subprodutos de ozonização observados sugerem que a nitrosação do DMA (dimetilamina) pode ser responsável pela geração de nitrosaminas. **O NDMA pode ser reconhecido como um subproduto da ozonização do DMA (dimetilamina) na água, que é formado em uma faixa específica, mas razoável, de proporções de ozônio/DMA** (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2008). A reação pode ter importância potencial para a tecnologia de tratamento de água assumindo microgramas razoáveis por litro de concentrações de DMA em águas bruta (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2008).

Os pesquisadores ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008), ZIMMERMANN, WITTENWILER, HOLLENDER (2011) apud SPAHR, CIRPKA, VON GUNTEN, HOFSTETTER (2017) ressaltam que a N-Nitrosodimetilamina (NDMA) e outras N-nitrosaminas **são potentes cancerígenos** que podem ser formados como subprodutos da desinfecção (DBPs) **durante a cloração, cloraminação e ozonização** de água potável e águas residuais.

A pesquisa de HWANG, MATSUO, HANAKI, SUZUKI (1994) descobriu que a reação da dimetilamina com ozônio foi lenta. No entanto, existem indicações preliminares de que os radicais hidroxil formados em sistemas UV-peróxido de hidrogênio ou ozônio-peróxido de hidrogênio podem remover precursores de NDMA [LIANG (2002) apud MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al., 2003].

Nas Informações de Serviço Risco Integradas (IRIS) [Integrated Risk Information Service (IRIS)] da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [United States Environmental Protection Agency (USEPA)] a NDMA foi identificada como tendo uma estimativa de 10^{-6} como nível de risco de câncer ao longo da vida em uma concentração de 0,7 ng/L (0,00007 µg/L) na água potável. As N-nitrosaminas atualmente não são reguladas pela a USEPA; no entanto, foram citadas na Lista de Candidatos a Contaminantes 3 (CCL3). A USEPA está em processo de determinação regulatória para NDMA em água potável (LAUER, 2014). A EPA incluiu o NDMA na quarta e quinta Lista de Candidatos a Contaminantes [Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination - Draft CCL4 and CCL5 Chemical Disinfection Byproducts Group] (CCL4 e CCL5) (USEPA, 2016, 2021), essas listas indicam contaminantes não regulamentados que são conhecidos ou previstos para ocorrer em sistemas públicos de água e podem exigir regulamentação sob a Lei de Água Potável Segura [USEPA (2016) apud USEPA, 2017, 2022, 2022a].

Para a água da torneira, a EPA calculou um nível de triagem de 0,11 ng/L (0,00011 µg/L) para NDMA, com base em um risco de câncer excessivo de 10^{-6} ao longo da vida (EPA 2017).

A Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH) classificou o NDMA como um carcinógeno animal confirmado do Grupo A3 com relevância desconhecida para humanos [HSDB 2013] apud USEPA, 2017]. O Departamento de Saúde e

Serviços Humanos dos EUA (U.S. Department of Health and Human Services - DHHS) afirma que a NDMA é razoavelmente esperado para ser um carcinógeno humano [NTP (2014) apud USEPA, 2017]. Segundo WHO (2017) há evidências conclusivas de que a NDMA é um potente cancerígeno em experimentos animais por várias vias de exposição, inclusive através da ingestão de água potável. Como consequência da clara evidência de carcinogenicidade, houve poucos estudos de outros possíveis desfechos de toxicidade. A NDMA foi classificado pela **IARC** (Agência Internacional para Pesquisa em Câncer - International Agency for Research on Cancer) como provável carcinogênico para humanos (WHO, 2017).

O valor de referência para **NDMA (N-nitrosodimetilamina)** citado no documento WHO (2017) é de 0,0001 mg/L (0,1 µg/L), em resumo, se comparado com os THM's, cujo valor máximo permitido (VMP) na água é 100 µg/L (0,1 mg/L) (BRASIL, 2021), a NDMA (**N-nitrosodimetilamina**) é **1.000 vezes mais tóxica**. Também na **Portaria GM/MS nº 888 (4/05/2021) o valor VMP é também de 0,0001 mg/L (0,1 µg/L = 100 ng/L)** (BRASIL, 2021). Pelo VMP apresentado nota-se que a toxicidade da NDMA é muito alta.

A “*The International Ozone Association*” (IOA) reconhece que bromatos e nitrosodimetilamina (NDMA) são subprodutos da ozonização, inclusive em evento organizado pela IOA é apresentado pesquisa com essa informação.



28.3 The synergistic effects of designing ozone with a biologically active filter

I. Zhu, T. Getting, A. Ried, A. Wieland (USA, Germany)

...However, the ozone dosing rates can sometimes be very high increasing both the capital and operating costs **while also possibly forming by-products such as assimilable organic carbon (AOC), bromate, and Nitrosodimethylamine (NDMA)**...

Fonte: ZHU, RIED, WIELAND, 2015.

... No entanto, as taxas de dosagem de ozônio podem às vezes ser muito alto, aumentando os custos de capital e operacionais e, ao mesmo tempo, **possivelmente formando subprodutos, como orgânicos assimiláveis carbono (AOC), bromato e nitrosodimetilamina (NDMA)**. (grifo nosso)

Vários estados americanos já estabeleceram diretrizes para a água potável e águas subterrâneas (USEPA, 2017) quanto a presença de NDMA, Quadro 1.

QUADRO 1 – Alguns estados americanos que apresentam limites para NDMA (N-nitrosodimetilamina).

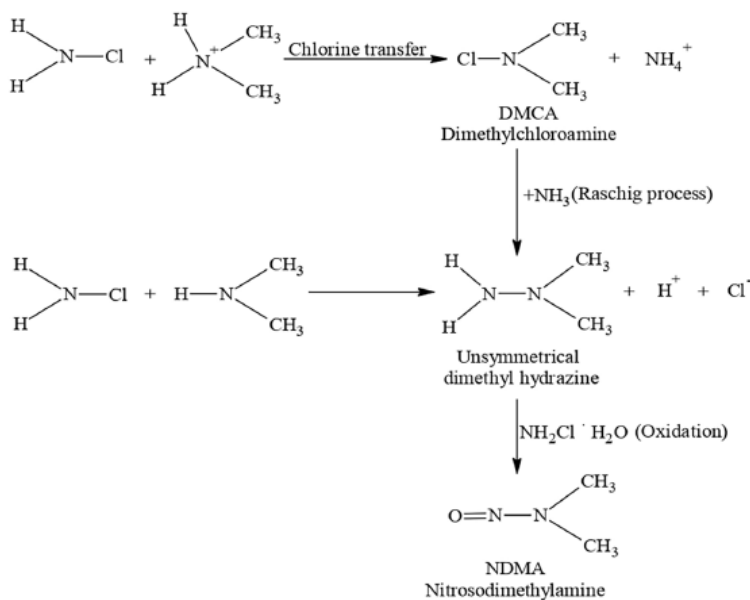
Estado	Referên- cia (µg/L)	Refe- rência (ηg/L)	Refe- rência biblio- gráfica	Estado	Referên- cia (µg/L)	Referên- cia (ηg/L)	Referên- cia biblio- gráfica
Alabama	0,0013	1,31	ADEM, 2008	Mississippi	0,00131	1,31	MS DEQ 2002
Alaska	0,017	17	AL DEC, 2008	New Jersey	0,0007	0,7	NJDEP 2015
Califórnia	0,003	3	CAL/EPA, 2006	North Carolina	0,0007	0,7	NCDEN R 2015
Colorado	0,00069	0,69	CDPHE, 2013	Pennsylvania	0,0014	1,4	PADEP 2011
Delaware	0,001	1	DE DNREC, 1999	Texas	0,018	18	TCEQ 2016
Flórida	0,0007	0,7	FDEP 2005	Washington	0,000858	0,858	WA DEP 2015
Indiana	0,0049	4,9	IDEM 2015	West Virginia	0,0013	1,3	WV DEP 2009
Massachusetts	0,01	10	MADEP 2004				

Legenda: **ADEM** - Alabama Department of Environmental Management; **AL DEC** - Alaska Department of Environmental Conservation // **CAL/EPA** - California Environmental Protection Agency; **CDPHE** - Colorado Department of Public Health and Environment ; **DE DNR** - Delaware Department of Natural Resources and Environmental Control; **FDEP** - Florida Department of Environmental Protection; **IDEM** - Indiana Department of Environmental Management; **MADEP** - Massachusetts Department of Environmental Protection; **MS DEQ** - Mississippi Department of Environmental Quality; **NJDEP** - New Jersey Department of Environmental Protection; **NCDENR** - North Carolina Department of Environment and Natural Resources; **PADEP** - Pennsylvania Department of Environmental Protection; **TCEQ** - Texas Commission on Environmental Quality; **WA DEP** - Washington Department of Ecology ; **WV DEP** – West Virginia Department of Environmental Protection.

Fonte: USEPA, 2017.

É importante ressaltar que, **a desinfecção da água com derivados clorados** também pode levar à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), **desde que a água contenha dimetilamina** e a concentração da N-nitrosodimetilamina (NDMA) está intimamente relacionada à concentração de **cloro, íons amônia e dimetilamina** (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2005). Não se esquecendo da necessidade de oxigênio para compor a estrutura química da N-nitrosodimetilamina (NDMA).

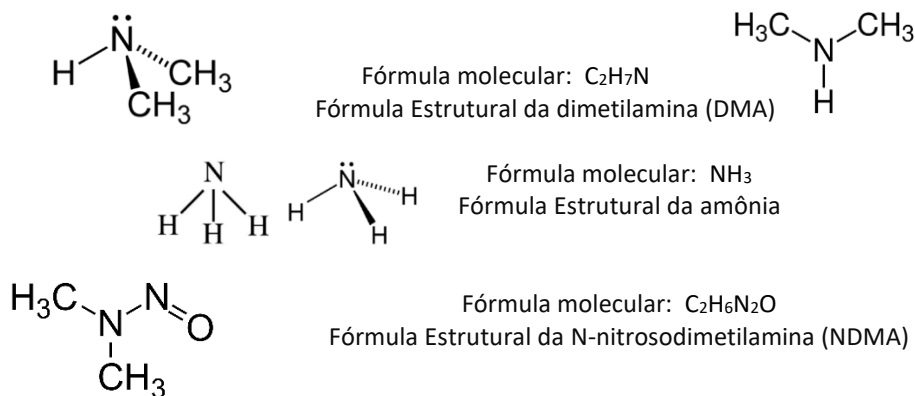
A referência MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al. (2021) o mecanismo modificado de formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), sendo necessário a presença da monocloramina e da dimetil amina. Em função dessa condição, a **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) ressalta que o monitoramento será **obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**.



Fonte: MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021.

Mecanismo modificado de formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA)

A referência WHO (2017) considera, a época, que “recentemente” foi identificado como um **subproduto da desinfecção da cloraminação** (pela reação de monocloramina com dimetilamina, um componente onipresente das águas afetadas por descargas de águas residuais) e, **em certa medida, cloração**. O NDMA também pode ser formado como um subproduto do tratamento de troca aniônica da água. A **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) ressalta que o monitoramento será **obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**.



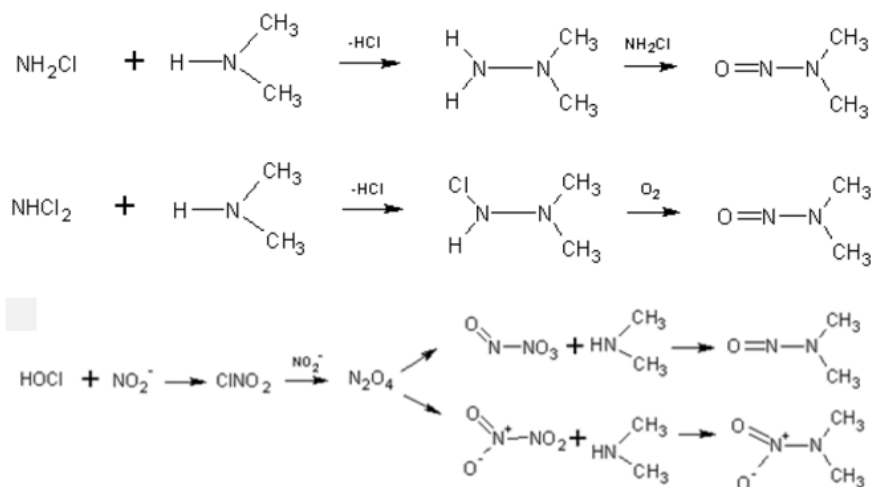
O NDMA tem sido principalmente encontrado em água potável clorada, onde o nitrogênio na forma de **monocloramina (NH_2Cl) é incorporado na estrutura do subproduto NDMA** formado [CHOI, VALENTINE (2002) apud RICHARDSON, 2005]. A cloração também pode formar NDMA quando há precursores de nitrogênio presentes (por exemplo, amônia

natural na fonte de água ou coagulantes contendo nitrogênio, **como quaternários de amônio**, usados no processo de tratamento de água) (MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al. (2003); WILCZAK, ASSADI-RAD, LAI, et al. (2003) apud RICHARDSON, 2005].

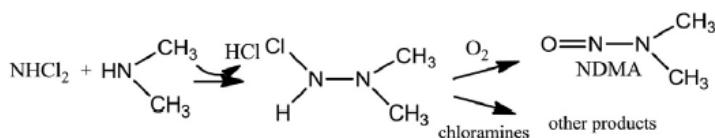
Os pesquisadores MITCH, SEDLAK (2002), citam que, experimentos indicam que a formação de nitrosaminas durante a cloração de águas residuais é consistente com um esquema de reação envolvendo a formação lenta de um intermediário hidrazina a partir de uma amina secundária e monocloramina, seguido por sua rápida oxidação à N-nitrosamina correspondente.

O NDMA é um subproduto não intencional da cloração de águas residuais e água potável em estações de tratamento que utilizam **CLORAMINAS** (amônia cloração) para desinfecção [BRADLEY, CARR, BAIRD, CHAPPELLE (2005), MITCH, GERECKE, SEDLAK (2003) apud USEPA, 2014; KANAN, 2010; WHO, 2017]. A pesquisa de RUSSELL, BLUTE, VIA, et al. (2012) confirma que o NDMA foi detectado principalmente em sistemas que **usam cloraminas (amônia cloração)**.

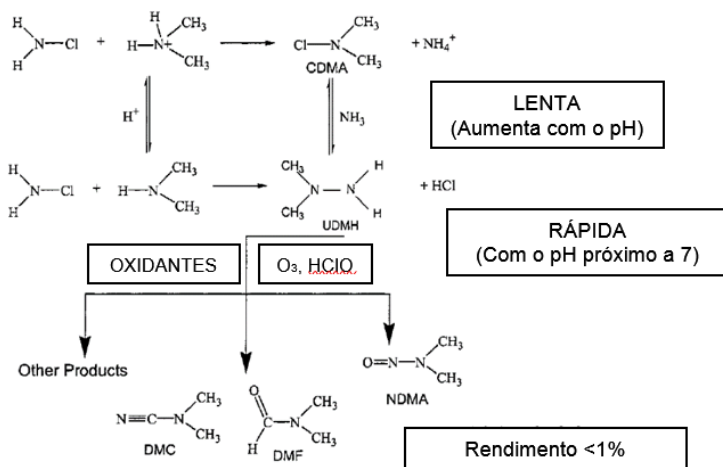
Segundo a publicação de WALSE, MITCH (2008) “*Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools*”, ressalta que, o subproduto da desinfecção a N-nitrosodialquilamina (nitrosamina) altamente cancerígena foi quantificada em piscinas cloradas, banheiras de hidromassagem e aquários. A **N-Nitrosodimetilamina** é a nitrosamina mais abundante que foi detectada. A publicação mostrou diferenças claras de concentração entre os tipos de piscina, com concentrações de nitrosaminas em piscinas cobertas e banheiras de hidromassagem superiores às de piscinas externas, em até 500 vezes a concentração de água potável de 0,7 ng/L (0,00007 µg/L), que é associada a um risco de câncer de um em um milhão ao longo da vida, em função da **carga de precursor de nitrito**. A N-nitrosodimetilamina aponta para uma competição entre a **nitração e a nitrosação de aminas em águas recreativas cloradas** (WALSE, MITCH, 2008).



Fonte: MARTI, 2016.



Fonte: SHAH, MITCH (2012) apud KRASNER, MITCH, MCCURRY, et al., 2013.
 Formação de NDMA a partir da cloraminação.



Legenda:

UDMH – Dimetil hidrazina CDMA - clorodimetilamina

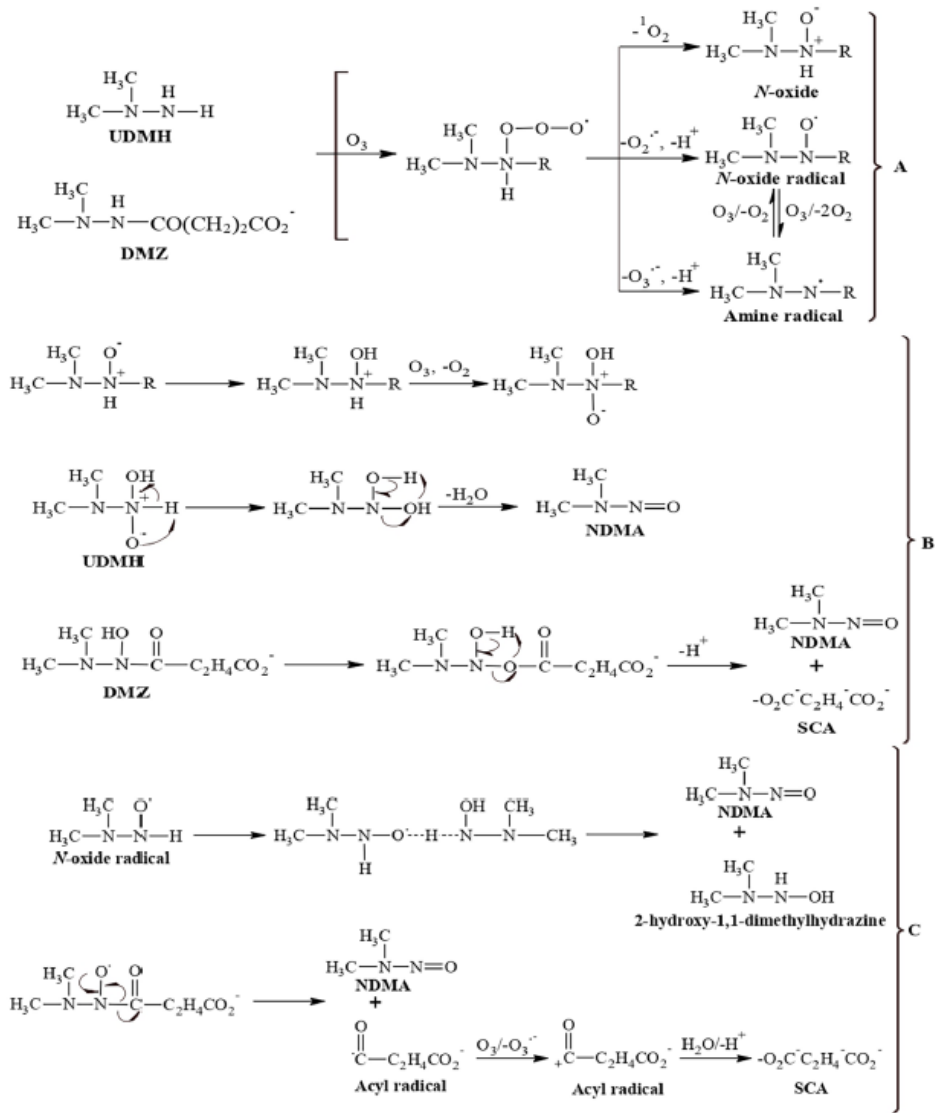
DMC – dimetilcianamida DMF - dimetilformamida

Fonte: MITCH, SEDLAK (2002a) apud MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al., 2003.

Reações para a formação de NDMA durante a cloraminação de dimetilamina através de um intermediário UDMH.

A pesquisa de SPAHR, CIRPKA, VON GUNTEN, HOFSTETTER (2017), apresentou informações sobre o **consumo de NH₂Cl e O₂** em reações centrais, **como a incorporação de O₂ aquoso** na ligação N–O do NDMA, é escassa e principalmente circunstancial devido aos desafios de caracterizar transientes reativos (oxigênio) intermediários. Independentemente do rendimento da formação de NDMA durante cloraminação, **as reações de O₂ aquoso desempenham um papel importante na via de formação de NDMA** (N-nitrosodimetilamina). A quantidade de NDMA formada aumentou **com concentrações crescentes de O₂** no meio aquoso. Esse O₂ pode ser adicionado pelo uso do ozônio (O₃) e/ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que comprovadamente geram O₂ para o meio aquoso.

A formação de NDMA envolve a reação de amins tais como dimetilamina com mono ou dicloroaminas. Foi notado que a dicloramina reage com a dimetilamina para produzir um intermediário assimétrico de dimetil-hidrazina (UDMH). Alguns compostos de N-N-dimetil-hidrazina (UDMH e DMZ) foram encontrado para formar uma quantidade considerável de NDMA durante a ozonização resultando na liberação de DMA, levando à formação do NDMA,. o mecanismo de formação de NDMA usando este método de tratamento produziu N-N-dimetilhidrazina compostos (UDMH e DMZ) (MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021).



Fonte: MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al., 2021.

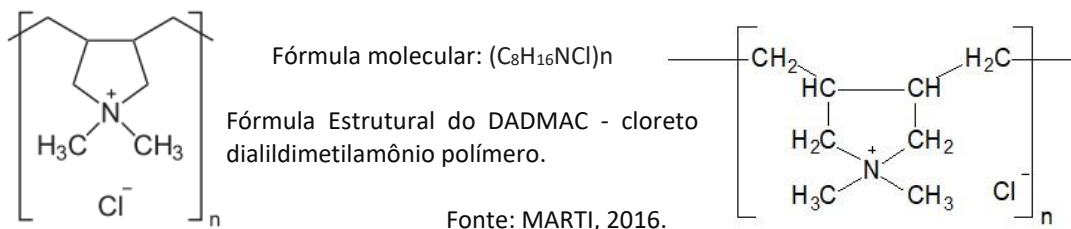
Mecanismo de formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA) com a presença de ozônio.

Conforme pesquisa de RICHARDSON (2005) os estudos laboratoriais controlados foram realizados com **quaternário de amônio**, reagindo o **cloreto de polidialildimetilamônio**, ou poliquatérnio-6, que é um homopolímero do cloreto de dialildimetilamônio ou **cloreto dialildimetilamônio polímero (DADMAC)** com cloro e cloraminas em água pura; estudos de planta piloto foram realizados usando o polímero DADMAC que utilizou **cloro, cloraminas e ozônio** e suas combinações e tratamento de água potável em grande escala nas plantas usando DADMAC, a desinfecção com cloro/cloramina

e ozônio foram investigadas. Resultados mostraram que a **cloramina** era necessária para formar níveis significativos de NDMA com DADMAC; níveis muito mais baixos foram observados com cloro livre. Os níveis de NDMA observados fortemente dependiam da quantidade de DADMAC utilizada, **a concentração de NDMA no sistema de distribuição diminuiu com a redução das doses de DADMAC**. A duração do tempo de contato do cloro livre antes adição de amônia (para formar cloraminas) também foi um componente importante - o cloro livre com o tempo de contato de 1-4 horas antes da adição de amônia resultou em níveis de NDMA muito mais baixos (RICHARDSON, 2005).

Além disso, parecia que a água de retrolavagem do filtro reciclada era uma fonte significativa de precursores de NDMA, provavelmente devido à **reciclagem do residual do polímero DADMAC**. Resultados de pesquisas sugerem que **coagulantes contendo nitrogênio (como DADMAC mencionado acima e outros quaternários de amônio) são provavelmente também precursores significativos**. A reutilização não planejada de águas residuais também foi sugerida como fonte de NDMA, pois as águas residuais normalmente contêm 50-500 η M de dimetilamina, o que é suficiente para contribuir para o aumento da formação de NDMA. Em uma investigação de precursores da NDMA em estações de tratamento de águas residuais, os pesquisadores MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al. (2003), WILCZAK, ASSADI-RAD, LAI, et al. (2003) apud RICHARDSON (2005) mediram NDMA após cloraminação estendida em estações de tratamento de águas residuais avançadas e em reações de modelo precursores. Entre os precursores no modelo investigado, apenas dimetilamina, aminas terciárias com grupos funcionais dimetilamina e dimetilamidas formaram níveis significativos de NDMA na cloraminação. A pesquisa de TAN, JIANG, LI, YUAN (2018) **confirma que** o Poli(cloreto de dialildimetilamônio) (poliDADMAC) tem se mostrado **um importante precursor da formação do provável cancerígeno humano** N-nitrosodimetilamina (NDMA) quando em contato com cloramina (TAN, JIANG, LI, et al., 2018).

A N-nitrosodimetilamina (NDMA), é um dos subprodutos emergentes da desinfecção nitrogenada (SEDLAK, DEEB, HAWLEY, et al., 2005; WALSE, MITCH, 2008), tem gerado preocupação significativa devido à sua provável carcinogênese humana (IARC, 1978,1987). A NDMA exibe 10^{-6} como nível de risco de câncer em uma concentração tão baixa quanto $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ [USEPA (2009) apud TAN, JIANG, LI, YUAN, 2018]. Assim, a EPA dos EUA classificou o NDMA, como já citado, nas últimas listas de candidatos a contaminantes de água potável (CCL4, CCL5) [USEPA, 2016, 2021]. O Departamento de Saúde da Califórnia / Serviços de Atendimento estabeleceram níveis de notificação para NDMA em 10 ng.L^{-1} (SCHÄFER, MITCH, WALEWIJK, et al., 2010), alterando o valor de 3 ng.L^{-1} proposto em 2003. No Canadá, Ontário emitiu um concentração máxima interina aceitável de 9 ng.L^{-1} para NDMA, enquanto na Alemanha o permitido valor baseado em saúde para NDMA é igual a 10 ng.L^{-1} [JURADO-SANCHEZ, BALLESTEROS, GALLEGO, (2010), PLANAS, PALACIOS, VENTURA (2008) apud TAN, JIANG, LI, YUAN, 2018]. Como já citado, o nível regulatório de NDMA que é fornecido pela OMS (World Health Organization) (WHO, 2017) e na Austrália também é de 100 ng/L ($0,0001 \text{ mg/L} = 0,1 \text{ }\mu\text{g/L}$) [GERECKE, SEDLAK (2003) apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019].



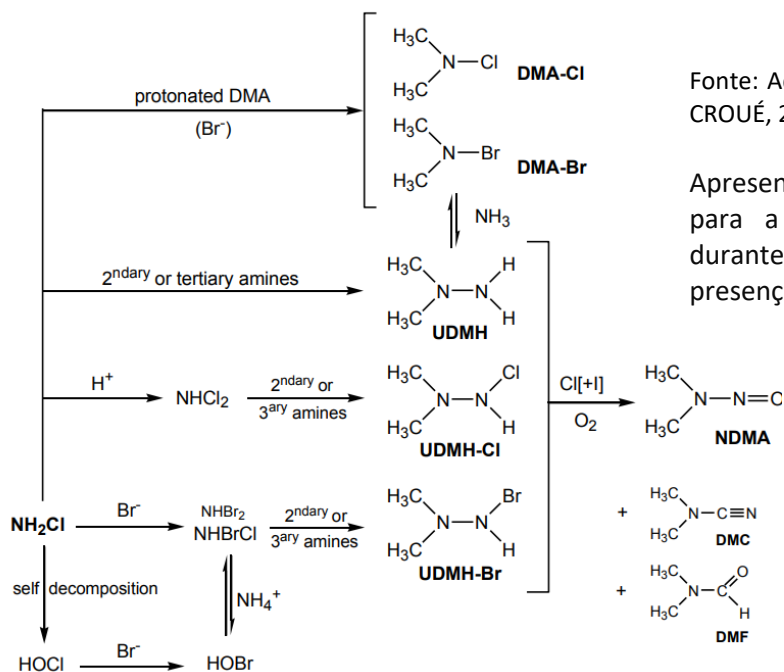
A publicação de KEMPER, WALSE, MITCH (2010) com o título “**Quaternary amines as nitrosamine precursors: a role for consumer products**”, mostra através de experimento que os **quaternários de amônio poliméricos e benzilados** são precursores da formação NDMA quando utilizados em conjunto **com ozônio e cloro livre**.

Os experimentos indicaram que as nitrosaminas se formam em baixos rendimentos a partir de aminas quaternárias, e que as nitrosaminas se formam a partir das próprias aminas quaternárias, não apenas de impurezas de aminas de ordem inferior. As **aminas quaternárias poliméricas e benziladas** foram precursoras mais potentes do que as alquilaminas quaternárias monoméricas. O pré-tratamento de aminas quaternárias **com ozônio ou cloro livre**, que desativam impurezas de aminas de ordem inferior, não reduziu significativamente a formação de nitrosaminas. A via de formação de nitrosaminas não é clara, mas experimentos indicaram que a transformação de aminas quaternárias em precursores de aminas de ordem inferior via eliminação de Hofmann não estava envolvida (KEMPER, WALSE, MITCH, 2010). A chamada eliminação de Hofmann de sais de amônio tem a formação do produto Hofmann explicada pela abstração do próton mais ácido (do carbono menos substituído). Experimentos sugerem que a via pode envolver a degradação de aminas quaternárias por radicais amidogênio ou cloramino formados a partir de cloraminas. As aminas quaternárias são constituintes significativos de produtos de consumo, incluindo xampus, detergentes e amaciantes de roupas. Embora as aminas quaternárias possam ser removidas por sedimentação durante o tratamento de efluentes, sua importância deve ser avaliada caso a caso. As altas cargas dos produtos de consumo podem permitir que a porção não retirada sirva como precursora (KEMPER, WALSE, MITCH, 2010).

A nitrosamina mais comum detectada é N-nitrosodimetilamina (NDMA). A meia-vida fotolítica do vapor de NDMA exposto à luz solar varia entre 0,5 e 1,0 h [HANST, SPENCE, MILLER, (1977) apud WHO, 2008].

Quando liberado no ar, espera-se que o NDMA exista apenas como vapor na atmosfera ambiente e seja decomposto rapidamente por fotólise direta na luz solar. A meia-vida estimada do vapor de NDMA na atmosfera ambiente com fotólise direta é de cerca de 5 a 30 minutos [ATSDR (1989 apud USEPA, 2014)].

Segundo TAN, JIANG, LI, YUAN (2018) a maior formação de NDMA de poliDADMAC ocorreu em pH 7, enquanto a DMA residual máximo foi em pH 6. A formação de NDMA de poliDADMAC aumentou com a **concentração de íons brometo**, a presença de brometo aumentou a formação de NDMA em todos os valores de pH devido a **formação de um componente mais reativo, NHBrCl**.



Fonte: Adaptado ROUX, GALLARD, CROUÉ, 2012.

Apresentação de vias propostas para a formação de NDMA durante a cloração na presença de brometo.

Legenda: UDMH – Dimetil hidrazina DMA - dimetilamina
 DMC - dimetilcianamida DMF - dimetilformamida

A influência do íon brometo na formação de NDMA foi investigada durante a ozonização (VON GUNTEN, SALHI, SCHMIDT, ARNOLD, 2010) e cloração (CHEN, YANG, ZHAI, et al., 2010). A formação de NDMA durante a cloração na presença de brometo foi proposta para ocorrer através de um mecanismo de nitroação com bromo, semelhante a nitroação proposta por CHOI, VALENTINE (2003). A pesquisa de CHEN, YANG, ZHAI, et al., 2010 também observou um claro aumento na formação de NDMA a partir de DMA quando o brometo estava presente, mas uma inibição da formação de NDMA no caso da trimetilamina (TMA) [...apud. ROUX, GALLARD, CROUÉ, 2012].

A pesquisa de WALSE, MITCH (2008) apud MULLER (2010) previu com precisão que precursores de aminas mais elevados são a urina, suor, fezes e alimentos que contribuem para a produção de NDMA em maiores concentrações em piscinas e banheiras de hidromassagem do que em bebidas e água potável. O nível médio de NDMA na água potável, 0,7 ng/L (0,00007 µg/L), está associado a um risco de, em um milhão um caso de câncer ao longo da vida. Altos níveis de NDMA na água potável, piscinas e banheiras de hidromassagem podem, conseqüentemente, representar uma ameaça à saúde humana.

Realizando a coleta de amostras de água em diferentes piscinas que receberam quantidades variadas de exposição ao sol os pesquisadores WALSE, MITCH (2008) observaram uma correlação entre os níveis de NDMA e a exposição aos raios UV. A uma temperatura de aproximadamente 24°C, a concentração mediana em piscinas cobertas (32 ng/L = 0,032 µg/L) foi seis vezes maior do que em piscinas externas (5,3 ng/L = 0,0053 µg/L).

A piscina com teto retrátil teve uma concentração menor que a das piscinas cobertas e maior que a das piscinas externas. Os dados indicam que a exposição à radiação UV do sol suprimiu a formação de NDMA.

Os pesquisadores WALSE, MITCH (2008) apud MULLER (2010) aprofundou seus estudos comparando amostras de água de banheiras quentes e frias para determinar se a temperatura desempenhava um papel na produção de NDMA. Nas banheiras de hidromassagem ($\approx 41^\circ\text{C}$), o teor médio de NDMA (313 ng/L) foi cerca de dez vezes maior do que em piscinas cobertas. Análise de uma amostra de água considerada "fria" ($\approx 23^\circ\text{C}$) a banheira de hidromassagem externa apresentou níveis de NDMA comparáveis aos das piscinas internas. Esses resultados implicam que temperaturas mais altas podem levar ao aumento da produção de NDMA.

Usando esses dados, WALSE, MITCH (2008) apud MULLER (2010) propuseram que uma das vias para a formação de NDMA a partir da dimetilamina, um composto encontrado na urina e no suor. Ele observou que a dimetilamina é removida da água potável durante o tratamento, mas não é regulamentada nas piscinas, um fator que pode contribuir para os níveis mais altos de NDMA em piscinas em comparação com a água potável.

É possível que esses processos expliquem as altas concentrações de NDMA em piscinas e banheiras de hidromassagem. As concentrações de NDMA detectadas em banheiras de hidromassagem em particular foram até 500 vezes maiores do que as da água potável. É, no entanto, importante notar que, embora existam riscos de câncer de bexiga associados ao consumo de NDMA, muito pouca pesquisa foi feita sobre os efeitos da absorção cutânea desse carcinógeno. Modelos teóricos mostram que o NDMA pode ser absorvido pela pele na magnitude da taxa de absorção da **hidrocortisona, um medicamento anti-inflamatório comum em pomadas e sprays usados para tratar condições como artrite e pele irritada** (MULLER, 2010).

A NDMA pode resultar tanto da reação entre dicloramina e dimetilamina (presente na ureia e suor), quanto pela reação do N_2O_4 (resultante da reação do cloro e nitritos) com a dimetilamina [WALSE, MITCH (2008) apud MANASFI, COULOMB, BOUDENNE, 2017].

Segundo KRASNER, MITCH, MCCURRY, et al. (2013) a formação de NDMA tem sido associada **ao uso de coagulantes à base de amina quaternária** e resinas de troca aniônica. Os precursores de NDMA específicos em águas de fontes impactadas por águas residuais podem incluir produtos farmacêuticos contendo aminas terciárias ou outras aminas quaternárias componentes de produtos de higiene pessoal. As opções para o controle de nitrosaminas incluem remoção de precursores por carvão ativado ou desativação de precursores por aplicação de oxidantes, particularmente ozônio ou cloro, a montante da cloraminação.

Os Polieletrólitos catiônicos (produtos Epi-DMA e poliDADMAC) podem atuar como precursores para a formação de NDMA por reação com cloraminas ou hipoclorito. As concentrações de NDMA de 180-400 ng/L foram produzidas quando cinco poliDADMACs foram clorados, depois amonizados [WILCZAK, ASSADI-RAD, LAI, et al. (2003) apud WHO, 2008]. As resinas contendo grupos funcionais de amina quaternária trimetil ou dimetiletanol também são consideradas precursores da NDMA (WHO, 2008).

O ozônio (O_3) tem sido utilizado no tratamento de água devido à sua desinfecção altamente eficaz (LEE, LEE, LEE, LEE, 2011; KITAZAKI, TANAKA, HAYASHI, 2014), capacidade de oxidação (ZHOU, GUO, YANG, et al., 2013; TURHAN, DURUKAN, OZTURKCAN, TURGUT, 2012) e eliminação de odores (HAM, WELLS, 2011).

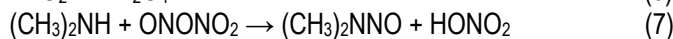
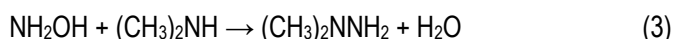
A NDMA para ocorrer em água contendo DMA (dimetilamina) após a adição de O₃, o aumento do pH, indica um incremento do rendimento na formação (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2008). Estudos experimentais na oxidação de oito substâncias usando O₃ indicou que esses materiais que continham o grupo DMA foram os precursores do NDMA e a presença do NO₂ melhora a produção de DMA (OYA, KOSAKA, ASAMI, KUNIKANE, 2008) [... apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019].

Durante a oxidação por O₃, os radicais hidroxil (OH•) podem causar decomposição da NDMA, dois tipos de reação ocorrem, em qual a tendência da reação foi determinada pela estrutura de material oxidado e o valor de pH (OYA, KOSAKA, ASAMI, KUNIKANE, 2008). Um mecanismo para oxidação do DMA em NDMA por O₃ (YANG, CHEN, SHEN, et al., 2009) indicou que a hidroxilamina pode ser o precursor inorgânico de NDMA. Portanto existem três mecanismos possíveis para a formação de NDMA [... apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019].

O primeiro é que o precursor das aminas secundárias e hidroxilamina reagem para formar dois intermediários alquil hidrazina assimétricos, que são posteriormente oxidados em substâncias nitrosaminas através do O₃. Tomando a formação de NDMA por DMA como um exemplo, o DMA pode reagir com a hidroxilamina para formar UDMH (dimetilhidrazina) e subsequentemente oxidado em NDMA (ver Equações 3-4) (BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019).

O segundo é que o radical hidroxil produzido pela hidrólise de O₃ reage com NO₂ – gerando o radical NO₂•, que vai resultar no N₂O₄ que oxida o DMA em NDMA (veja a nitrosação aprimorada mostrado nas Equações 5-7) (BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019).

O terceiro é que a formação da NDMA, tem relação com o composto HCHO (metanal) gerado durante a oxidação de matéria orgânica por O₃ quando o DMA está disponível (reforçada pela nitrosação) [ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008) apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019].



Fonte: BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019.

A nitrosação envolve a formação do cátion nitrosil ou espécies semelhantes contendo nitrogênio, como trióxido dinitrogênio (N₂O₃), durante a acidificação do nitrito (reações 1 e 2) (MIRVISH, 1975). O cátion nitrosil então reage com uma amina, tal como dimetilamina, para formar NDMA. Esta reação ocorre mais rapidamente em pH 3,4 refletindo um equilíbrio entre a protonação do nitrito (pKa de HNO₂ = 3,35) e a fração aumentada de dimetilamina no reativo, desprotonado com o aumento pH (pKa de H₂N(CH₃)₂⁺ = 10,7) (MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al. 2003).



Fonte: MIRVISH (1975) apud MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al., 2003.

O ozônio parece não reagir com NDMA depois de formada por qualquer mecanismo, seja na atmosfera (TUAZON, CARTER, ATKINSON, et al., 1984) ou na água (LIANG, 2003). Os radicais hidroxil (OH^*) produzidos por ozônio e peróxido de hidrogênio podem ser usados para tratar NDMA (LIANG, 2003). A eficiência de ozonização e outros processos avançados de oxidação (AOPs) será limitado pela presença do radical hidroxil (OH^*).

QUADRO 2- Óxidos de Nitrogênio (NO_x).

Fórmula	Nome	Valencia do nitrogênio	Propriedades
N_2O	óxido nitroso	1	gás incolor solúvel em água
NO N_2O_2	óxido nítrico dióxido dinitrogênio	2	gás incolor ligeiramente solúvel em água
N_2O_3	trióxido dinitrogênio	3	sólido preto solúvel em água, decompõe-se em água
NO_2 N_2O_4	dióxido de nitrogênio tetraóxido dinitrogênio	4	gás marrom-avermelhado muito solúvel em água, decompõe-se em água
N_2O_5	pentaóxido dinitrogênio	5	sólido branco muito solúvel em água, decompõe-se em água

Fonte: USEPA, 1999.

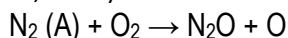
Ressalta-se que vestígios de óxidos de nitrogênio que podem ser detectados na saída de geradores de ozônio alimentados por ar (STANLEY, 1999). A avaliação do parâmetro soma: $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5$ foram apresentadas por diferentes autores e medidas detalhadas dos óxidos de nitrogênio NO , NO_2 , N_2O_5 , N_2O e trióxido de nitrogênio foram publicadas (STANLEY, 1999). A cinética complexa da formação de NO_x pode ser resumida da seguinte forma: O óxido nitroso N_2O e o óxido nítrico NO são os óxidos iniciais formados dentro de 100 ns após o início de uma micro descarga. Na presença de **átomos de ozônio e oxigênio**, o NO é oxidado via NO_2 e NO_3 a níveis mais altos do estado de oxidação N_2O_5 (STANLEY, 1999). Logo, não se indica a utilização de precursores como **“quaternários de amônio”** concomitante com **peróxido de hidrogênio e/ou ozônio**.

Ressalta STANLEY (1999) que embora seja possível produzir ozônio do ar não tratado, é essencial a longo prazo, no serviço de alto rendimento deve-se remover o máximo umidade do gás de alimentação, o quanto possível. Normalmente, o gás de alimentação de ar para um gerador de ozônio deve ser seco em uma unidade de secagem do tipo dessecante até um ponto de orvalho de pelo menos 60°C medida à pressão atmosférica. Algum vapor de água entrando na geração de ozônio processo pode levar à formação de ácido (STANLEY, 1999).

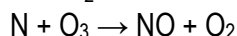
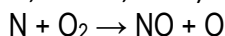
O óxido nitroso (N_2O), NO e NO_2 são os óxidos de nitrogênio mais abundantes no ar. N_2O (também conhecido como gás do riso) é produzido abundantemente por fontes biogênicas, como plantas e leveduras. É apenas levemente reativo e é um analgésico (ou seja, ao contrário de um anestésico, você ainda sente dor, mas se sente tão bem que você simplesmente não se importa). **A oxidação do N_2O pelo O_3 pode ocorrer em qualquer temperatura e produz oxigênio molecular (O_2) e NO ou duas moléculas de NO unidas**

como seu dímero, dióxido de dinitrogênio (N_2O_2). O NO ou N_2O_2 então oxida rapidamente (em cerca de duas horas) para NO_2 (USEPA, 1999).

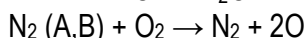
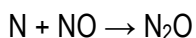
A principal reação que leva à formação de N_2O envolve o N_2 metaestável como molécula excitada ($A^3\Sigma_u^+$) (STANLEY, 1999):



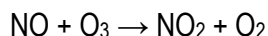
O óxido nítrico é produzido principalmente a partir de duas reações envolvendo átomos de nitrogênio (STANLEY, 1999; USEPA, 1999):



A primeira das 2 reações acima resulta em átomos de oxigênio adicionais que podem eventualmente formar ozônio. Existem mais dois caminhos de reação adicionais (STANLEY, 1999):

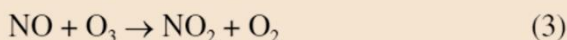
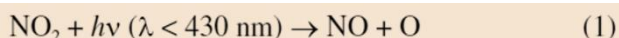


O NO_2 é formado por meio da reação de oxidação do NO pelo O_3 , [MOORE, MOORE (1976), PARRISH, RYERSON, HOLLOWAY, et al. (1999) apud LIMA, FELIX, CARDOSO, 2021].



Novamente, **NÃO SE INDICA A UTILIZAÇÃO DE PRECURSORES** como “**quaternários de amônio**” concomitante com **peróxido de hidrogênio e/ou ozônio**, pois a presença do quaternário de amônio **vai criar melhores condições para formação** da **provável substância com características de ser cancerígena humana** a **N-nitrosodimetilamina (NDMA)** (TAN, JIANG, LI, et al., 2018).

Em atmosferas limpas, o NO_2 é formado por meio da reação de oxidação do NO pelo O_3 , de modo que sua fotodecomposição (equação 1), a formação do O_3 (equação 2) e seu posterior consumo através da reação com NO (equação 3), resultam em NO_2 (LIMA, FELIX, CARDOSO, 2021).



Basta avaliar o nível regulatório de NDMA (**N-nitrosodimetilamina**) que é fornecido pela OMS (World Health Organization) (WHO, 2017) de **100 ng/L (0,0001 mg/L = 0,1 µg/L)** [GERECKE, SEDLAK (2003) apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019], também na **Portaria GM/MS nº 888 (4/05/2021), que indica o mesmo valor da OMS, o VMP é 0,0001 mg/L (0,1 µg/L = 100 ng/L)** (BRASIL, 2021).

Em resumo, por todas as informações trazidas no texto com base em referências bibliográficas **sem vinculação com interesse comercial**, considera-se que é um risco extremamente alto para usuários de águas de piscinas o tratamento com a combinação de

“quaternários de amônio” concomitante com “peróxido de hidrogênio e/ou ozônio”, em função da **probabilidade de formação e da exposição a NDMA (N-nitrosodimetilamina)**, em função da sua toxicidade, **alcança o usuário pela ingestão da água e da absorção pela pele.**

1.3- A relação da formação de NDMA (N-nitrosodimetilamina) e ozônio

1.3.1- Observação

Inicialmente deve ser citado, novamente, que **A DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS TAMBÉM É CAPAZ DE FORMAR A NDMA (N-nitrosamina)**, mas é necessário que utilize **amônia cloração**, onde cloraminas são utilizadas no processo de desinfecção. Impede-se a formação da NDMA no uso de derivados clorados, de forma muito simples, basta fazer a **desinfecção ao “break point”**, pois ao alcançá-lo não existe na água as “cloraminas”, que são consideradas as precursoras da NDMA.

Confirma-se que a “cloramina” é uma precursora para formação da **NDMA (N-nitrosamina)**, somente no caso de adição de amônia no meio aquoso (amônia cloração), pelo texto da **Portaria GM/MS nº 888/2021**: “(6) O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação” (BRASIL, 2021).

A forma correta de verificar se alcançou o break-point e avaliar a não formação da NDMA é verificar o valor do ORP da água da piscina, se alcançar valores SUPERIORES/MAIORES que 650 mV alcançou o “break-point”.

Outro aspecto importante é a **concentração de CRL**, a faixa de valores que deve ser **indicada é de 2 – 4 ppm CRL**.

A seguir as referências bibliográficas que sustentam a indicação dos níveis de Cloro Residual Livre (CRL):

- ⇒ O artigo “*Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review*” (YANG, CHEN, SHEF, CAO, et al., 2018) ressalta que a **National Swimming Pool Foundation (NSPF)** dos Estados Unidos regula **como CRL a faixa de 1–5 mg/L**, recomenda como **faixa ideal de 2–4 mg CRL/L (2 – 4 ppm)** [NSPF (2006) apud YANG, CHEN, SHEF, CAO, et al., 2018].
- ⇒ A organização PWTAG emite a “**Technical Note 43 - Guidance on temporary pool closure**”, de março de 2020 (PWTAG, 2020), apresenta a orientação **sobre o fechamento temporário da piscina**, indica que se mantenha o controlador automático operando; elevar o cloro livre ao topo da faixa recomendada; mínimo 1,0 mg/Le pH de 7,2 a 7,4. Verifique as concentrações químicas e o pH diariamente e ajuste se necessário.
- ⇒ A organização PWTAG emite a “**Technical Note 46 - Swimming Pool Technical Operation after Covid-19” shutdown**”, de agosto de 2020 (PWTAG, 2020b), indicando a faixa de 1,5 a 3 mg/L em pH 7,0 a 7,4 para ter efetiva inativação do Covid-19.

The lower the pH the more easily chlorine kills microorganisms. To deal with the Covid-19 virus, a chlorine residual between 1.5 and 3mg/l is believed to be effective at a pH between 7.0 and 7.4. The characteristics of the particular pool and its treatment regime may

- ⇒ A faixa de 2-4 ppm CRL em pH 7,2-7,8 para o Brasil pode ser **confirmada pelo último estudo disponível dos virologistas** do “*Imperial College London*” publicado em 2021. Em função da pandemia de COVID-19, **em PAÍSES EUROPEUS**, o menor nível indicado para águas de piscinas (swimming pool water) é de **1,5 mg CRL/L (1,5 ppm), em pH 7,0-7,2 para redução da infectividade do vírus em 30 s** (SWIM ENGLAND, 2021).

A professora Wendy Barclay, ressalta que, a pesquisa estabeleceu que **1,5 mg por litro de cloro livre com um pH entre 7-7,2 reduziu a infectividade do vírus em mais de 1000 vezes em 30 segundos**. Testes adicionais de diferentes faixas de cloro livre e pH confirmaram que o cloro na água da piscina foi mais eficaz com um pH mais baixo - o que está de acordo com as orientações atuais para a operação da piscina (SWIM ENGLAND, 2021).

Logo para redução da capacidade de infecção do COVID-19 é necessário 1,5 ppm CRL em pH de 7,0 – 7,2, como já citado, em um **país tropical (temperaturas ambientes maiores), a faixa de pH referência é mais alta (7,2-7,8)**, o nível indicado de CRL para águas de piscinas é de 2 a 4 mg CRL/L (2-4 ppm).

- ⇒ Em publicação específica para águas de piscinas, “*Inactivation of SARS-CoV-2 in chlorinated swimming pool water*” (BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY, 2021), em setembro de 2021, ressalta que, no Reino Unido entre junho de 2020 e julho de 2021, a maioria das piscinas comerciais aderiu às diretrizes de tratamento com um desinfetante à base de cloro para manter um nível de cloro livre de 1,5–3 mg/L ou partes por milhão (ppm), com uma faixa de pH de 7,0 – 7,4 à medida que a disponibilidade de cloro livre ativo diminui com o aumento do pH [PWTAG (2020b) apud BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY, 2021]. **Desde a remoção das medidas de confinamento no Reino Unido**, estas as diretrizes **foram revisadas para incluir um nível inicial de cloro livre de 2,0 ppm** quando o pH estiver entre 7,2 e 7,4 [PWTAG (2021) apud BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY, 2021]. Aqui, tratando SARS-CoV-2 com água de piscina em conformidade com as diretrizes do Reino Unido demonstramos pelo menos uma redução de 3 ciclos log₁₀ no título (concentração) do vírus infeccioso.

Se confirma a indicação anterior com base no documento da PWTAG (2020b), quanto mais baixo o pH, mais facilmente o “cloro” mata os microrganismos. Para lidar com o vírus COVID-19, um residual de cloro de 3 mg/L é considerado eficaz em um pH de 7,0, mas à medida que o pH aumenta, também deve aumentar o cloro livre. A maioria dos spas e banheiras de hidromassagem operam rotineiramente com uma reserva de cloro livre de 3-5mg/l. Se operadores não podem atingir um pH abaixo de 7,4, o cloro livre terá que estar no topo deste enquanto durar a pandemia.

As publicações do CDC (2016a, 2018, 2023) (Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development), **indicam que níveis de CRL superiores a 2,0 mg HClO/L são necessários para garantia da balneabilidade das águas de piscinas**.

2016 MAHC	5.0 Facility Operation & Maintenance	ANNEX
222		

However, another paper suggests that FREE CHLORINE levels significantly higher than 1.0 ppm (mg/L) may be required. Based on data collected from seven chlorinated POOLS, Ibarluzea et al. predicted that 2.6 ppm (mg/L) is needed “in order to guarantee, with a probability of 90%, the acceptability of bathing water at indoor chlorinated swimming pools.”³³⁹

Fonte: IBARLUZEA, MORENO, ZIGORRAGA, et al. (1998) apud CDC, 2016a.
<https://www.cdc.gov/mahc/pdf/2016-mahc-annex-final.pdf>

No entanto, outro artigo sugere que níveis de CLORO LIVRE **SIGNIFICATIVAMENTE SUPERIORES A 1,0 PPM (mg/L) PODEM SER NECESSÁRIOS**. Com base em dados coletados de **SETE PISCINAS CLORADAS**, Ibarluzea et al. previu que **SÃO NECESSÁRIOS 2,6 ppm (mg/L) “PARA GARANTIR, COM UMA PROBABILIDADE DE 90%, A ACEITABILIDADE DA ÁGUA DE BANHO NAS PISCINAS INTERIORES CLORADAS**.

2018 MAHC ANNEX	5.0 Facility Operation & Maintenance	137
-----------------	--------------------------------------	-----

quality⁴²⁶. However, another paper suggests that FREE CHLORINE levels significantly higher than 1.0 ppm (mg/L) may be required. Based on data collected from seven chlorinated POOLS, Ibarluzea et al. predicted that 2.6 ppm (mg/L) is needed “in order to guarantee, with a probability of 90%, the acceptability of bathing water at indoor chlorinated swimming pools.”⁴²⁷ A minimum FAC level (3.0 ppm (mg/L)) for SPAS addresses the relatively higher THEORETICAL PEAK OCCUPANCY, higher temperatures, and/or at-risk populations served by these venues. The THEORETICAL PEAK OCCUPANCY and temperatures of these venues favor microbial growth and can lead to rapid depletion of CHLORINE. This minimum requirement is consistent with CDC recommendations to minimize transmission of *Legionella* via whirlpool SPAS on cruise ships, published in 1997, which recommends maintaining free residual CHLORINE levels in SPA water at 3 to 10 ppm (mg/L). It is further supported by a study reviewing

Fonte: IBARLUZEA, MORENO, ZIGORRAGA, et al. (1998) apud CDC, 2018.
<https://www.cdc.gov/mahc/pdf/2018-MAHC-Annex-Clean-508.pdf>

No entanto, outro artigo sugere que níveis de CLORO LIVRE **SIGNIFICATIVAMENTE SUPERIORES A 1,0 ppm (mg/L) PODEM SER NECESSÁRIOS**. Com base em dados coletados de **SETE PISCINAS CLORADAS**, Ibarluzea et al. **PREVIU QUE 2,6 ppm (mg/L) SÃO NECESSÁRIOS “PARA GARANTIR, COM UMA PROBABILIDADE DE 90%, A ACEITABILIDADE DA ÁGUA DE BANHO EM PISCINAS CLORADAS INTERNAS”**. para SPAS aborda a OCUPAÇÃO DE PICO TEÓRICO relativamente mais alta, temperaturas mais altas e/ou populações em risco atendidas por esses locais. A OCUPAÇÃO DO PICO TEÓRICO e **AS TEMPERATURAS DESSES LOCAIS FAVORECEM O CRESCIMENTO MICROBIANO E PODEM LEVAR AO RÁPIDO ESGOTAMENTO DO CLORO**. Este requisito mínimo é consistente com as recomendações do CDC para minimizar a transmissão de *Legionella* via SPAS de hidromassagem em navios de cruzeiro, publicadas em 1997, **QUE RECOMENDA MANTER OS NÍVEIS DE CLORO RESIDUAL LIVRE NA ÁGUA DO SPA EM 3 A 10 ppm (mg/L)**.

quality⁴²²). However, another paper suggests that free CHLORINE concentrations significantly higher than 1.0 ppm (mg/L) might be required. Based on data collected from seven chlorinated POOLS, Ibarluzea et al. predicted that 2.6 ppm (mg/L) is needed “to guarantee, with a probability of 90%, the acceptability of bathing water at indoor chlorinated swimming POOLS.”²³³ A minimum DPD-FC concentration (3.0 ppm [mg/L]) for SPAS addresses the relatively higher THEORETICAL PEAK OCCUPANCY, higher temperatures, or at-risk populations served by these venues. The THEORETICAL PEAK OCCUPANCY and temperatures of these venues

2023 MAHC ANNEX	5.0 Aquatic Facility Operation and Maintenance	151
-----------------	--	-----

favor microbial growth and can lead to rapid depletion of CHLORINE. This minimum requirement is consistent with CDC recommendations to minimize transmission of *Legionella* via whirlpool SPAS on cruise ships, published in 1997, which recommends maintaining free residual CHLORINE concentrations in SPA water at 3–10 ppm (mg/L). It is further supported by a study reviewing both bromine and CHLORINE, which states,

Fonte: IBARLUZEA, MORENO, ZIGORRAGA, et al. (1998) apud CDC, 2023.

No entanto, outro artigo sugere que concentrações de **CLORO LIVRE SIGNIFICATIVAMENTE MAIORES QUE 1,0 PPM (MG/L) PODEM SER NECESSÁRIAS**. Com base em dados coletados de **SETE PISCINAS CLORADAS**, Ibarluzea et al. **PREVIU QUE 2,6 ppm (mg/L) SÃO NECESSÁRIOS “PARA GARANTIR, COM UMA PROBABILIDADE DE 90%, A ACEITABILIDADE DA ÁGUA DE BANHO EM PISCINAS INTERIORES CLORADAS.”**⁽²³³⁾ Uma concentração mínima de DPD-FC (3,0 ppm [mg/L]) para SPAS aborda a OCUPAÇÃO DE PICO TEÓRICO relativamente mais alta, temperaturas mais altas ou populações em risco atendidas por esses locais. **A OCUPAÇÃO DO PICO TEÓRICO E AS TEMPERATURAS DESSES LOCAIS FAVORECEM O CRESCIMENTO MICROBIANO E PODEM LEVAR AO RÁPIDO ESGOTAMENTO DO CLORO**. Este requisito mínimo é consistente com as recomendações do CDC para minimizar a transmissão de *Legionella* via hidromassagem SPAS em navios de cruzeiro, publicadas em 1997, que recomenda manter as concentrações de CLORO residual livre na água do SPA em 3–10 ppm (mg/L).

As publicações do CDC (2016a, 2018, 2023) indicam níveis de CRL de 2 a 4 mg HClO/L para segurança dos banhistas.

2016 MAHC	5.0 Facility Operation & Maintenance	ANNEX
223		
were rapidly reestablished in SPAS (<i>greater than 103 cells per mL</i>) when disinfectant concentrations decreased below recommended levels [<i>CHLORINE, 3.0 ppm (mg/L), bromine 6.0 ppm (mg/L)</i>]. ³⁴⁰		
<u>In general, a range of 2-4 ppm (mg/L) FAC for POOLS (3-5 ppm (mg/L) for spas) is recommended to help ensure the minimum FAC is maintained and to provide a margin of SAFETY for BATHERS.</u>		

Fonte: CDC, 2016a.

2018 MAHC ANNEX	5.0 Facility Operation & Maintenance	138
ppm (mg/L), bromine 6.0 ppm (mg/L)]. ⁴²⁸ <u>In general, a range of 2-4 ppm (mg/L) FAC for POOLS (3-5 ppm (mg/L) for SPAS) is recommended to help ensure the minimum FAC is maintained and to provide a margin of SAFETY for BATHERS.</u>		

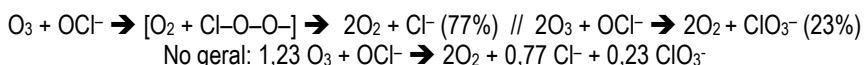
Fonte: CDC, 2018.

bromine 6.0 ppm [mg/L]).⁽¹⁸⁷⁾ In general, a range of 2–4 ppm (mg/L) DPD-FC for POOLS (3–5 ppm (mg/L) for SPAS) is recommended to help ensure the minimum DPD-FC concentration is maintained and to provide a margin of SAFETY for BATHERS.

Fonte: CDC, 2023.

Em geral, UMA FAIXA DE 2–4 ppm (mg/L) DPD-FC PARA PISCINAS (3–5 ppm (mg/L) PARA SPAS) É RECOMENDADA PARA AJUDAR A GARANTIR QUE A CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE DPD-FC SEJA MANTIDA E PARA FORNECER UMA MARGEM DE SEGURANÇA PARA BANHISTAS.

Segundo HAAG, HOIGNÉ (1984) apud RICE (1995) demonstraram que o ozônio adicionado a águas contendo essas espécies **não reagirão com HOCl**, mas reagirão com íon hipoclorito a uma taxa razoável, produzindo 77% de íon cloreto e 23% de íon clorato:



O Quadro 3 a seguir fornece detalhes para a operação segura da piscina, de spa durante esta pandemia, para uma variedade de desinfetantes PWTAG (2020b).

QUADRO 3- Níveis indicados para operação segura de piscina, spa em função do COVID-19.

Desinfetante	Mínimo de CRL (mg/L)	pH
Hipoclorito de sódio ou cálcio/gás cloro	3,0	7,0-7,4
Ácido tricloroisocianúrico ou dicloroisocianurato de sódio dihidratado	5,0	7,0-7,2
BCDMH	4,0	7,0-7,4

BCDMH - Bromochlorodimethylhydantoin

Fonte: PWTAG, 2020b.

A pesquisa de ALCALÁ, ALBARADO (2013) com o título **“Calidad bacteriológica de aguas en piscinas públicas y privadas de la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela”**, afirma:

*As análises físico-químicas permitem afirmar que nas piscinas avaliadas **existem condições inseguras com risco potencial para a saúde dos usuários, tendo em vista os baixos níveis cloro residual livre (0,3 - 0,5 mg/L)**, e níveis de valores de pH insatisfatórios em alguns casos, não garantem desinfecção eficaz, que se reflete em altas contagens de indicadores bacterianos. (grifo nosso)*

A **“NSF International Standard /American National Standard /National Standard of Canada”** lançou a **NSF/ANSI/CAN 50 – 2019** (NSF, 2019) que trata de **“Equipment and Chemicals for Swimming Pools, Spas, Hot Tubs, and Other Recreational Water Facilities”**, trazendo novas informações sobre a desinfecção química indica o nível mínimo de 2,0 ppm CRL em spas (pág.259). Na norma **NÃO** se encontra a indicação do **Cloro Residual Livre (CRL)**

(Free Available Chlorine – FAC) para Swimming Pool (piscinas) pois a Norma foi revisada em 12/2019 (Revised December 2019), também, em dezembro de 2019, a OMS foi alertada sobre vários casos de pneumonia na cidade de Wuhan. Como ainda não existiam pesquisas com os níveis indicados de CRL para inativação do vírus, optou-se por não fazer nenhuma indicação. Somente em 16 de maio de 2021 foi apresentada os resultados de uma pesquisa para publicação sobre o Ct para corona vírus por BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY (2021).

Nos PAÍSES EUROPEUS o menor nível indicado para águas de piscinas (swimming pool water) **1,5 mg CRL/L (1,5 ppm), em pH 7,0-7.2 para inativação/eliminação do vírus em 30 s** (SWIM ENGLAND, 2021). No Reino Unido a PWTAG aumentou o valor para 1,7 mg CRL/L, para uma maior segurança e garantia do processo de desinfecção.



A referência BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY (2021) apresenta importantes informações. Até essa publicação, apresentada em 16 de maio de 2021, a sobrevivência do SARS-CoV-2 especificamente em piscinas ainda não havia sido investigada.

(Shutler et al., 2021), the survival of SARS-CoV-2 specifically in chlorinated swimming pools has not yet been investigated.

inactivation at higher free chlorine and lower pH. We show that 30 s contact time at room temperature with water of a pH of no more than 7.4 and free chlorine above 1.5 mg L⁻¹ (ppm) resulted in at least a 3-log₁₀ reduction in viral titre within 30 s (Fig. 1). These levels are within the

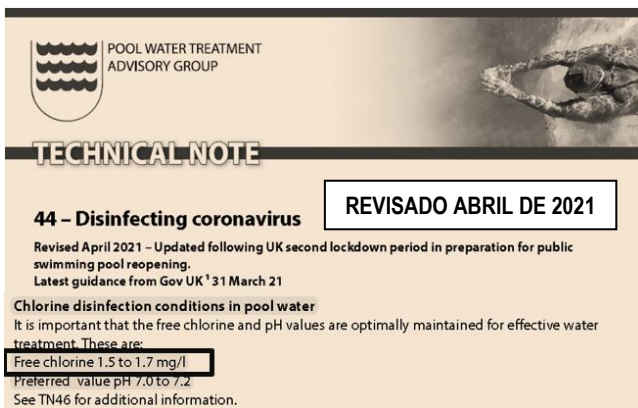
Mostramos que 30 segundos tempo de contato à temperatura ambiente com água de pH não superior a 7,4 e cloro livre acima de 1,5 mg.L⁻¹ (ppm) resultou em pelo menos 3-log₁₀ redução do título viral em 30 s

reduction in viral titre within 30 s (Fig. 1). These levels are within the recommendations for swimming pools from June 2021 to July 2021 of the pandemic in the UK of at least 1.5 ppm free chlorine at pH 7.0, 2.0 ppm at pH 7.4 and 2.7 ppm at pH 7.6 (2020). The newly revised UK guidelines that swimming pools at pH 7.2 – 7.4 should have a minimum free chlorine level of 2.0 ppm is also supported by our observation that 1.5 ppm is adequate at pH 7.4 (2021). We found here that some residual virus was detected after treatment with water above pH 7.4 even when at least 1.5 ppm free chlorine was present.

Fonte: BROWN, MOSHE, BLACKWELL, BARCLAY, 2021.

*Esses níveis estão dentro do recomendações para piscinas de junho de 2021 a julho de 2021 de a pandemia no Reino Unido de pelo menos 1,5 ppm de cloro livre em pH 7,0, **2,0 ppm a pH 7,4 e 2,7 ppm a pH 7,6** (2020). O Reino Unido recentemente reviu orientações que piscinas com pH 7,2 – 7,4 **devem ter um mínimo nível de cloro livre de 2,0 ppm também é apoiado por nossa observação de que 1,5 ppm é adequado em pH 7,4** (2021). Encontramos aqui que alguns resíduos vírus foi detectado após tratamento **com água acima de pH 7,4 mesmo quando estava presente pelo menos 1,5 ppm de cloro livre.***

Os resultados da pesquisa de BROWN, BLACKWELL, BARCLAY (2021) comprovam que **é total irresponsabilidade com a saúde pública dos frequentadores da estrutura aquática**, indicar um residual de cloro livre menor que 2,0 mg HClO/L, em pH de 7,2 a 7,8 em função de vírus serem **transmitidos pela água e através de aerossóis**.



POOL WATER TREATMENT ADVISORY GROUP

TECHNICAL NOTE

44 – Disinfecting coronavirus REVISADO ABRIL DE 2021

Revised April 2021 – Updated following UK second lockdown period in preparation for public swimming pool reopening.
Latest guidance from Gov UK¹ 31 March 21

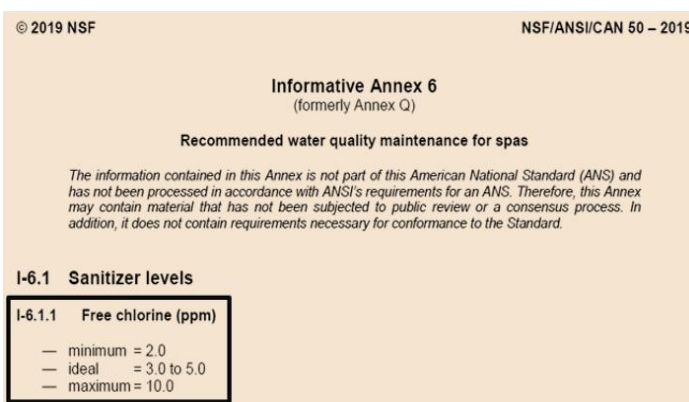
Chlorine disinfection conditions in pool water
It is important that the free chlorine and pH values are optimally maintained for effective water treatment. These are:

Free chlorine 1.5 to 1.7 mg/l
Preferred value pH 7.0 to 7.2

See TN46 for additional information.

<https://www.pwtag.org/download/disinfecting-coronavirus-tn44/?wpdmdl=2370&refresh=61388d53aece91631096147>

Fonte: PWTAG, 2021.



© 2019 NSF NSF/ANSI/CAN 50 – 2019

Informative Annex 6
(formerly Annex Q)

Recommended water quality maintenance for spas

The information contained in this Annex is not part of this American National Standard (ANS) and has not been processed in accordance with ANSI's requirements for an ANS. Therefore, this Annex may contain material that has not been subjected to public review or a consensus process. In addition, it does not contain requirements necessary for conformance to the Standard.

I-6.1 Sanitizer levels

I-6.1.1 Free chlorine (ppm)
— minimum = 2.0
— ideal = 3.0 to 5.0
— maximum = 10.0

OBS.: Como já citado, na norma **NÃO** se encontra a indicação do **Cloro Residual Livre (CRL) (Free Available Chlorine – FAC)** para **Swimming Pool** (piscinas). A Norma foi revisada em 12/2019 (Revised December 2019), também, em dezembro de 2019, a OMS foi alertada sobre vários casos de pneumonia na cidade de Wuhan. Como ainda não existiam pesquisas com os níveis indicados de CRL para inativação do vírus, optou-se por não fazer nenhuma indicação.

Fonte: NSF, 2019.

Algumas instituições estão **bloqueando valores baixos de CRL, que não alcançam o break-point** via a indicação de um ORP mínimo, veja, o serviço de saúde de Alberta/Canada,

permite valores de 0,5 ou 0,3 mg CRL/L **se o ORP for maior que 770 mv**. O Setor de saúde da Marinha Americana em documento ressaltou que o valor do ORP das águas de piscinas deveria ser superior a 650 mV.

Alberta Health, Public Health and Compliance
Pool Standards, July 2014 (Amended January 2018)

4.2 Oxidation reduction potential (ORP)

Notwithstanding standard 4.1, a public swimming pool, except for a recirculating water spray park, may operate with a free chlorine residual of no less than:

- a) 0.5 milligrams per litre if able to consistently maintain an ORP value of no less than 700 millivolt (mV), and
- b) 0.3 milligrams per litre if able to consistently maintain an ORP value of no less than 770 mV, a pH of no more than 7.3 and when supplemental disinfection is used.

Fonte: ALBERTA/CANADA, 2018.

a) 0,5 miligramas por litro, **se for capaz de manter consistentemente um valor de ORP não inferior a 700 milivolt (mV)**, e

b) 0,3 miligramas por litro **se for capaz de manter consistentemente um valor de ORP não inferior a 770 mV**, um pH não superior a 7,3 e quando for usada desinfecção suplementar.

Bureau of Medicine and Surgery
7700 Arlington Blvd., Falls Church, VA 22042

NAVMED P-5010-4 (Rev. 6-2020)



CHAPTER 4 RECREATIONAL WATER FACILITIES

3. The ORP must be maintained within proper ranges with a minimum reading no less than 650 millivolts.

3. O ORP deve ser mantido dentro das faixas adequadas com uma leitura mínima não inferior a 650 milivolts.

Manual of Naval Preventive Medicine

Chapter 4

RECREATIONAL WATER FACILITIES

Fonte: NAVMED, 2020.

As empresas que insistem em indicar os valores de 0,4 a 0,7 ppm de CRL, como ação **somente de marketing, atuam numa ação de irresponsabilidade com os frequentadores de estruturas aquáticas**, pois comprovadamente **esses valores não garantem a qualidade microbiológica da água de uma piscina e dos aerossóis de gotículas na superfície aquosa, ignoram pesquisa** como de DBOUKA, DRIKAKISB (2020) com título *“Weather impact on airborne coronavirus survival”* que também foi publicada pela Revista Galileu (GALILEU, 2020), com o título *“Evaporação de gotículas com Sars-CoV-2 influencia disseminação da Covid-19”*, na qual cientistas da Universidade de Nicósia, no Chipre, analisaram os efeitos da umidade relativa do ar, temperatura ambiente e velocidade do vento na disseminação do coronavírus. Foi implementada a teoria em uma plataforma computacional de dinâmica

de fluidos avançada e estudaram os efeitos das condições climáticas na transmissão do vírus pelo ar.

A **indicação de valores de 0,4 a 0,7 ppm de CRL** para “**águas de piscinas**”, tem como consequências:

a- **Não consegue atingir um ORP** maior que 650 mV.

b- **Não inativa os prováveis vírus** existentes na água da piscina.

c- **Aumenta a probabilidade da transmissão de vírus pelos aerossóis existentes sobre a superfície da água.**

d- **Não consegue alcançar o break-point**, no processo de desinfecção química, em função da grande quantidade de matéria orgânica (carbonácea e nitrogenada) trazida para a água da piscina pelos banhistas, **a presença de cloraminas é inevitável.**

e- **Como não alcança o break-point não consegue a redução de microrganismos em ciclos log**, o que não garante a qualidade microbiológica da água da piscina e do ambiente no seu entorno.

f- **Favorece a presença de precursores para formação da NDMA (N-nitrosamina), subproduto da desinfecção que é 1.000 vezes mais tóxico que os THM's.** A toxicidade da NDMA se comprova pelo nível regulatório proposto pela OMS (World Health Organization) (WHO, 2017) e pela Portaria GM/MS nº 888/2021), o VMP (Valor Máximo Permitido) é de **0,0001 mg/L** (0,1 µg/L = 100 ng/L) (BRASIL, 2021). Pelo VMP apresentado não se tem dúvidas que a toxicidade da NDMA é muito alta, com o agravante que a NDMA pode ser absorvida pela pele.

g- **Sem nenhuma dúvida, por exemplo, a utilização da ozonização e/ou sistema ionizador de Cu/Ag, a utilização em águas de piscina, com níveis inferiores a 2 ppm CRL, coloca em risco a saúde dos frequentadores de estruturas aquáticas, particulares ou de uso público.**

h- **Sem nenhuma dúvida para reduzir o risco a saúde dos frequentadores das estruturas aquáticas e redução da capacidade de infecção de vírus é necessário no mínimo 1,5 ppm CRL em pH de 7,0 – 7,2 em países com clima temperado, como já citado, no Brasil, um país tropical (temperaturas ambientes maiores), a faixa de pH referência é mais alta (7,2-7,8), o nível indicado de CRL para águas de piscinas é de 2 a 4 mg CRL/L (2-4 ppm) (CDC, 2016, 2018, 2023).**

Uma condição “*sine qua non*” para utilização do ozônio em águas de piscinas é o **tempo de contato do ozônio com água da piscina DENTRO DA REDE HIDRÁULICA em função da concentração do ozônio.**

A referência NSW (1996) indica **níveis de CRL total de 1 a 10 mg CRL/L para utilização concomitante com a ozonização,** em piscinas públicas.

O tempo de contato entre a água da piscina e o ozônio **deve ser de pelo menos 2 minutos em uma concentração de ozônio de 1 mg O₃/L com injeção antes da filtração e 0,8 mg O₃/L com injeção após a filtração (NSW, 1996).**

Veja as tabelas 9 e 10 da referência NSW (1996).

Table 9: Chemical Requirements for Slipstream Ozonation and Chlorination of a Public Swimming Pool

Chemical Parameters for Pool Type					
Pool Type	Free Chlorine (mg/L) minimum	Total Chlorine (mg/L) maximum	Combined Chlorine (mg/L) maximum	PH range	Total Alkalinity (mg/L) range
Outdoor	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≤ 26° C	1.5	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≥ 26° C	2.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200

NOTE: Combined chlorine shall also not exceed half the total chlorine concentration.

Table 10: Chemical Requirements for Mainstream Ozonation and Chlorination of Public Swimming Pools

Chemical Parameters for Pool Type					
Pool Type	Free Chlorine (mg/L) minimum	Total Chlorine (mg/L) maximum	Combined Chlorine (mg/L) maximum	pH range	Total Alkalinity (mg/L) range
Outdoor	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≤ 26° C	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≥ 26° C	1.5	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200

Fonte: NSW, 1996.



Aquatic Consulting Services

1220 Rosecrans Street #915 • San Diego • California • 92106

Pool Tip #54: Ozone Generators

The goal of contact chamber sizing is to achieve enough contact time between the ozone produced and water in the side stream to allow at least 4 minutes of retention of the side stream flow in a contact chamber, tower, or vessel, and an ozone dose of 1.6 ppm in the side stream when ozone is the primary oxidant. CT values of at least 1.6 are achieved when the concentration of ozone in milligrams per liter equals 0.4 for a time of 4 minutes. Flowrate in gallons per minute is multiplied by 4 minutes to determine the minimum size of the contact vessel in gallons.

Fonte: 2006.

O objetivo do dimensionamento da câmara de contato é alcançar tempo de contato suficiente entre o ozônio produzido e a água na corrente lateral para permitir pelo menos 4 minutos de retenção do fluxo lateral em uma câmara de contato, torre ou vaso, e uma dose de ozônio de 1,6 ppm na corrente lateral quando o ozônio é o oxidante primário. Valores CT de pelo menos 1,6 são alcançados quando a concentração de ozônio em miligramas por litro é igual a 0,4 por um tempo de 4 minutos. A vazão em galões por minuto é multiplicada por 4 minutos para determinar o tamanho mínimo do vaso de contato em galões.

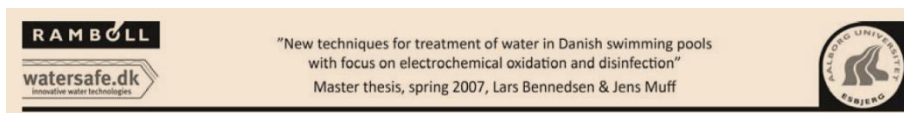


Table 11: Recommended ozone concentrations for treatment of swimming pool water as a function of temperature.

Temperature	Ozone feed
≤ 28°C	0.8 g O ₃ /m ³
>28 °C, ≤ 32 °C	1.0 g O ₃ /m ³
>32 °C, ≤ 35 °C	1.2 g O ₃ /m ³
>35 °C	1.5 g O ₃ /m ³

Fonte: DIN (1997) apud MUFF, BENNESEN, 2007.

Source: [DIN 19643, 1997]

DIN 19643, 1997, recommends a contact time of 3-15 min and a sufficient concentration of free chlorine of 0.2-0.5 mg/L. It is also recommended to use an ozone generator, which produces more than 20 g O₃/m³ in order to obtain an acceptable efficiency of the absorption process.

DIN 19643, 1997, recomenda um tempo de contato de 3-15 min e uma concentração de cloro livre de 0,2-0,5 mg/L. Também é recomendado usar um ozônio gerador, que produz mais de 20 g O₃/m³ para obter um aceitável eficiência do processo de absorção.

Solution

As in India we do not have any standards for swimming pool ozonation, we adopted DIN & NSW standards which are specifically drafted for swimming pool ozonation. Key points in swimming pool ozonation are :

- Turnaround time should be less than or equal to 4 hrs.
- 1.2 – 1.5 ppm ozone dosing prior to filtration.
- Coagulation time should be at least 30 sec. prior to filtration.
- 0.8 – 1.0 ppm ozone dosing post filtration.
- Ozone contact (reaction) time should be minimum 120 sec.
- ORP sensor cum controller, interlocked for automatic ozonation operation.

Fonte: SHAH, 2023.

Solução

Como na Índia não temos nenhum padrão para ozonização de piscinas, adotamos os padrões DIN e NSW que são elaborados especificamente para ozonização de piscinas. Os pontos-chave na ozonização de piscinas são:

O tempo de resposta deve ser menor ou igual a 4 horas.

1,2 – 1,5 ppm de dosagem de ozônio antes da filtração.

O tempo de coagulação deve ser de pelo menos 30 segundos. antes da filtração.

0,8 – 1,0 ppm de dosagem de ozônio pós-filtração.

O TEMPO DE CONTATO COM OZÔNIO (REAÇÃO) DEVE SER DE NO MÍNIMO 120 SEGUNDOS.

Sensor ORP com controlador, intertravado para operação automática de ozonização.

Ozone vs. Chlorine

Posted by Ozone Solutions on 18th Oct 2021

Ozone vs. Chlorine for Water Disinfection

contact time is required for the dissolved ozone to oxidize organic contaminants and disinfect the water. This CT value is assumed to be unitless. To assure a given level of disinfection is obtained, either the ozone concentration can be held constant while the time is varied or vice-versa. For example, a CT value the bottled water industry generally uses is 1.6. This means the dosage rate is 1.6 mg/l minutes. Ozonation can happen at 0.2 ppm for 8 minutes or 0.4 ppm for 4 minutes. Either approach yields a final CT of 1.6.

Fonte: OZONE SOLUTIONS, 2021.

Este tempo de contato é necessário para que o ozônio dissolvido oxide os contaminantes orgânicos e desinfete a água. Este valor de CT é considerado sem unidade. Para garantir que um determinado nível de desinfecção seja obtido, a concentração de ozônio pode ser mantida constante enquanto o tempo é variado ou vice-versa. Por exemplo, um valor CT que a indústria de água engarrafada geralmente usa é 1,6. Isso significa que a taxa de dosagem é de 1,6 mg/l minutos. A ozonização pode acontecer a 0,2 ppm por 8 minutos ou 0,4 ppm por 4 minutos. Qualquer abordagem produz um CT final de 1,6.

O Code of Practice - THE MANAGEMENT AND TREATMENT OF SWIMMING POOL WATER, da organização PWTAG - Pool Water Treatment Advisory Group (PWTAG, 2021/2022), de julho de 2021, **update** janeiro de 2022, indica:

“Em cada caso, o tempo de contato entre o ozônio e a água deve ser de pelo menos 2 minutos (120 segundos); e a concentração de ozônio nesse período deve ser de 1 mg por litro de água circulada. Se a temperatura da água da piscina for superior a 32°C, o tempo de contato deve ser de 3 minutos e a concentração de 1,2-1,5mg de O₃/L.”

6.8) Ozone

pag.31

Dosing with ozone

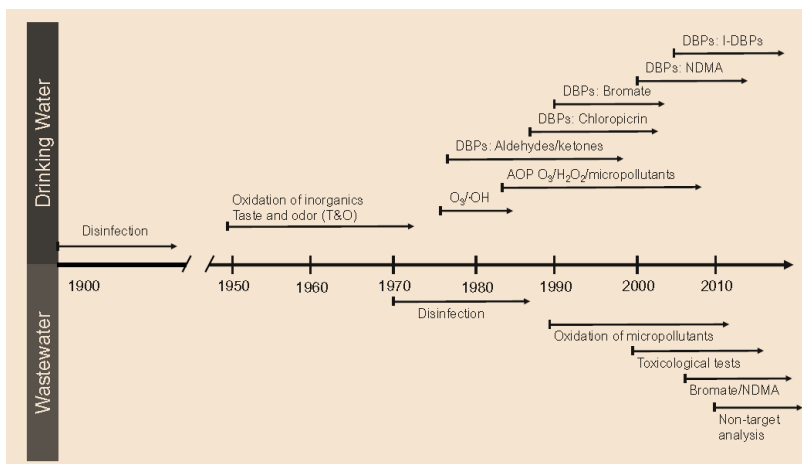
- There are three different ways in which ozone can be applied to the total water volume (i.e. full treatment):
- after filtration, with separate contact and deozonising systems – the most efficient system, and best at disinfection
- after filtration but with a combined contact/deozonising system
- before filtration with combined filtration, deozonisation and contact.

In each case the contact time between ozone and water should be at least 2 minutes; and the ozone concentration during this period should be 1mg per litre of water circulated.

If the pool water temperature is over 32°C, the contact time should be 3 minutes and the concentration 1.2- 1.5mg of O₃/l.

1.3.2- Ozônio

A publicação de LIM, SHI, VON GUNTEN, MCCURRY (2022), com o título “*Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review*” apresenta uma linha do tempo das aplicações de ozônio em água potável e efluentes, com a cronologia histórica dos subprodutos gerados pelo ozônio, sendo vinculada o surgimento da **NDMA (N-nitrosamina)** no ano de 2000.



Fonte: LIM, SHI, VON GUNTEN, MCCURRY, 2022.

FIGURA 1- Linha do tempo das aplicações de ozônio em água potável e efluentes, com a cronologia histórica dos subprodutos gerados pelo ozônio.

Indica-se que, numerosos estudos também relataram a formação de N-nitrosamina durante a ozonização de compostos alvos individuais [ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008), LIM, LEE, NA, SHIN, LEE (2016), MARTI, PISARENKO, PELLER, DICKENSON (2015), OYA, KOSAKA, ASAMI, KUNIKANE (2008), SCHMIDT, BRAUCH (2008) apud LIM, SHI, VON GUNTEN, MCCURRY, 2022].

Quando se trata do **ozônio (O₃)** a presença de precursores da formação de **NDMA (N-nitrosamina)** **deve ser sempre EVITADA** como uma prioridade, pois, já existe um subproduto da desinfecção referente a sua utilização que é o “Bromato”, cuja toxicidade é considerada alta. Quanto a toxicidade da **NDMA (N-nitrosamina)** basta avaliar a **Portaria GM/MS nº 888 (4/05/2021)** o valor VMP (Valor Máximo Permitido) é de 0,01 mg/L (10 µg/L = 1000 ηg/L) (BRASIL, 2021).

Ressaltando novamente, a **toxicidade da NDMA se comprova** pela **Portaria GM/MS nº 888 (4/05/2021)** o valor VMP (Valor Máximo Permitido) é de 0,0001 mg/L (0,1 µg/L = 100 ηg/L) (BRASIL, 2021). Se compararmos os valores propostos de VMP para a **NDMA (N-nitrosamina)**, nota-se que, a NDMA é pelo menos 10 vezes mais tóxica que o bromato e 1.000 vezes mais tóxica que os THM’s. Como já citado, existe o agravante de que, modelos teóricos mostram que o NDMA pode ser absorvido pela pele na magnitude da taxa de absorção da **hidrocortisona, um medicamento anti-inflamatório comum em pomadas e sprays usados para tratar condições como artrite e pele irritada** (MULLER, 2010).

⇒ A grande dificuldade da área de tratamento de águas de piscinas **com ozônio**, para controle da formação de NDMA **está vinculada a utilização de “ar atmosférico” no lugar de “oxigênio puro”**, em função da constituição do ar atmosférico que possui 78% de gás nitrogênio e possui óxido nitroso (N_2O), NO e NO_2 na sua constituição, com o agravante que são os óxidos de nitrogênio mais abundantes no ar (USEPA, 1999).

⇒ Em função da constituição do ar atmosférico, tem 78% de nitrogênio (N_2), existe a possibilidade de formação de **óxidos de nitrogênio (NO_x)** e **ácido nítrico** que são carreados para água, que, são precursores da **NDMA (N-nitrosodimetilamina)** (STANLEY, 1999; MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al. 2003; WALSE, MITCH, 2008; MANASFI, COULOMB, BOUDENNE, 2017; BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019; RODRIGUES, 2020).

⇒ Óxido nitroso (N_2O), NO e NO_2 são os óxidos de nitrogênio mais abundantes no ar (USEPA, 1999).

⇒ O ideal é utilizar com **fonte de geração de ozônio o oxigênio puro (99%)** como ocorre nas aplicações da indústria de alimentos.

⇒ É importante ressaltar que quando o gás que alimenta o sistema é o próprio ar atmosférico, a produção de ozônio permanece em torno de 2% em peso e **quando se utiliza oxigênio puro** a porcentagem pode subir até 5 ou 7% em peso melhorando a capacidade de formação do ozônio (DIAS, 2001; SANTOS, 2008) e reduzindo a geração de outras substâncias pelo processo de oxidação, principalmente os óxidos de nitrogênio (NO_x).

⇒ Outra referência, indica se o ar for passado através do gerador como gás de alimentação, 1-4% de ozônio pode ser produzido. No entanto, o uso de oxigênio puro permite rendimentos para atingir 6 a 14% de ozônio (NATH, MUKHIM, SWER, et al. 2014).

⇒ Segundo CAMARA (2022a, 2022) com o uso do oxigênio puro (oxigênio 100%) que entra no ozonizador 4% se transforma em ozônio, quando se usa ar atmosférico, que tem somente 21% de oxigênio, para gerar ozônio, **nem 1% do oxigênio se transforma em ozônio, essa transformação também é influenciada pela temperatura da água.**

⇒ A meia vida do ozônio em água destilada varia de 20 a 30 minutos [KHADRE, YOUSEF, KIM (2001) apud SANTOS, 2008].

⇒ Na pesquisa de HANSEN, SPILIOPOULOU, CHEEMA, ANDERSEN (2016) a reação do ozônio foi observada, se comportou de acordo com a cinética de primeira ordem. Para a água da torneira a meia-vida foi de 4 min enquanto **a água da piscina poluída e não poluída** exibiu meia-vida de 8 e 11 min, respectivamente. Quando a dosagem de ozonização foi repetida a meia-vida do ozônio foi de aproximadamente 17-19 min em todas as amostras.

A pesquisa de HUANG, LIU, WEI, ZHANG, et al. (2023), com base nos resultados. **mostrou que, após a ozonização, o típico potencial de formação de DBPs regulados e não regulados (DBPsFP), incluindo triclorometano (TCM), dicloroacetoneitrila (DCAN), hidrato de cloral (CH), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA) e tricloroacetamida (TCACAm) aumentou substancialmente, em 2,4, 3,3, 5,6, 1,2, 2,5 e 6,0 vezes, respectivamente, em comparação com apenas a cloração.**



Fonte: HUANG, LIU, WEI, ZHANG, et al., 2023.

Abstract

As a strong oxidizing agent, ozone is used in some water treatment facilities for disinfection, taste and odor control, and removal of organic micropollutants. Phenylalanine (Phe) was used as the target amino acid to comprehensively investigate variability of disinfection byproducts (DBPs) formation during chlorine disinfection and residual chlorine conditions subsequent to ozonation. The results showed that subsequent to ozonation the typical regulated and unregulated DBPs formation potential (DBPsFP), including trichloromethane (TCM), dichloroacetonitrile (DCAN), chloral hydrate (CH), dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), and trichloroacetamide (TCACAm) increased substantially, by 2.4, 3.3, 5.6, 1.2, 2.5, and 6.0 times, respectively, compared with only chlorination. Ozonation also significantly increased the DBPs yield under a 2 day simulated residual chlorine that mimicked the water distribution system: DBPs formations followed pseudo first order kinetics. The formation rates of DBPs in the first 6h was higher for TCM (0.214h⁻¹), DCAN (0.244h⁻¹), CH (0.105h⁻¹), TCACAm (0.234h⁻¹), DCAA (0.375h⁻¹) and TCAA (0.190h⁻¹) than thereafter. The peak DBPsFP of TCM, DCAN, CH, TCACAm, DCAA, and TCAA were obtained when that ozonation time was set at 5–15 min. Ozonation times > 30min increased the mineralization of Phe and decreased the formation of DBPs upon chlorination. Increasing bromine ion (Br⁻) concentration increased production of bromine-DBPs and decreased by 59.3–92.2% chlorine-DBPs formation. Higher ozone dosages and slight alkaline favored to reduce DBP formation and cytotoxicity. The ozonation conditions should optimize for all application purposes including DBPs reduction.

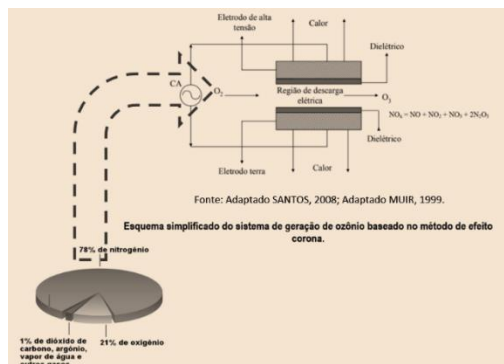
Os resultados mostraram que, após a ozonização, o típico potencial de formação de DBPs regulados e não regulados (DBPsFP), incluindo triclorometano (TCM), dicloroacetanitrila (DCAN), hidrato de cloral (CH), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA) e tricloroacetamida (TCACAm) aumentou substancialmente, em 2,4, 3,3, 5,6, 1,2, 2,5 e 6,0 vezes, respectivamente, em comparação com apenas a cloração. A Ozonização também aumentou significativamente o rendimento de DBPs sob uma simulação de cloro residual de 2 dias que imitou o sistema de distribuição de água;...

Além disso, numerosos subprodutos orgânicos, tais como bromofórmio, bromopicrina, ácido (di)bromoacético, dibromoacetoneitrilos, bromoacetona, brometo de cianogênio, bromoacetona, bromonitrilos, bromoalcanos e bromohidrinas **TAMBÉM PODEM SER FORMADOS DURANTE A OZONIZAÇÃO** ou em combinação do ozônio com cloro ou cloramina [BELTRAN (2003), SETAREH, KHEZRI, HOSSAINI, PIRSAHEB (2020) apud ARAÚJO, 2021].

A pré-ozonização geralmente é utilizada no tratamento de água para reduzir a formação de subprodutos na pós-cloração. Em ensaios feitos com água de manancial superficial, HUA, RECKHOW (2013) apud ROMERO (2022) observaram que a pré-ozonização reduz a formação de THM's e ácidos Trihaloacéticos entre 20 e 50% em águas com valores médios a altos de absorvância específica de UV ($SUVA > 2 \text{ L/mg m}$), **PORÉM A FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS CONTENDO BROMO AUMENTA** (ROMERO, 2022).

Os pesquisadores DE VERA, STALTER, GERNJAK, et al. (2015) apud ROMERO (2022) observaram que a ozonização da água antes da cloração, promove uma redução de 24 a 37% na formação de trihalometanos totais, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas e trihaloacetamidas, porém **FOI OBSERVADO UM AUMENTO NA FORMAÇÃO** de trihalonitrometanos totais, hidrato de cloral e halocetonas. Segundo os autores, esse efeito é menos notável **quando as condições do processo favorecem a reação por ozônio molecular e não por radicais OH•** (e. g. pH próximo a 6) (ROMERO, 2022). ALJUNDI (2011) apud ROMERO (2022) verificou a **INFLUÊNCIA DO AUMENTO DO PH NO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE BROMATO APÓS A OZONIZAÇÃO**, quando o **pH era aumentado de 6 a 9 foi observado uma aumento de 600% na formação de bromato** (ROMERO, 2022).

Segundo publicações na "*Ozone: Science & Engineering - The Journal of the International Ozone Association*", artigos de ELOVITZ, VON GUNTEN, KAISER (2000) e GARDONI, VAILATI, CANZIANI (2012) apud ROMERO (2022), **INDICAM QUE O AUMENTO DA ALCALINIDADE, ATÉ 75 mg CaCO₃/L, CONTRIBUI PARA DIMINUIR A TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO E CONTRIBUI NA SUA ESTABILIZAÇÃO**, acima deste valor, a taxa de decomposição permanece praticamente inalterada (ROMERO, 2022). Por outro lado, segundo ZANACIC, STAVRINIDES, MCMARTIN (2016) apud ROMERO (2022), uma alcalinidade muito elevada, isto é, acima de 200 mg CaCO₃/L, pode prejudicar a efetividade do ozônio para oxidação de COD, pois inibe o contato e interação com a matéria orgânica (ROMERO, 2022).



A pesquisa de CHEN, YANG, ZHAI, et al., 2010 também **observou um claro aumento na formação de NDMA a partir de DMA quando o brometo estava presente**, como o ozônio não leva brometo para a água da piscina, não existe interesse em discutir a questão nesse review.

Além do brometo, os **óxidos de nitrogênio (NOX)** também precursores da formação de **NDMA (N-nitrosodimetilamina)**, outro grupo de substâncias químicas que atuam como precursores são os **“quaternários de amônio”** (MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al., 2003; WILCZAK, ASSADI-RAD, LAI, et al., 2003; RICHARDSON, 2005; WHO, 2008; KEMPER, WALSE, MITCH, 2010; TAN, JIANG, LI, YAN, 2018; BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019).

Ressalta-se que uma das vias de produção de NDMA é através do radical hidroxil produzido **pela hidrólise de O₃ reage com NO₂** – gerando o radical NO₂[•], vai resultar no N₂O₄ que oxida o DMA em NDMA (BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019).

Além do que foi citado, novamente, considera-se que é um **risco extremamente alto para usuários de águas de piscinas** o tratamento com a combinação de **“quaternários de amônio”** concomitante com **“peróxido de hidrogênio e/ou ozônio”**, em função dos QUAT’s, serem considerados precursores, ocorre uma maior **probabilidade de formação e de exposição a NDMA (N-nitrosodimetilamina)**, da sua toxicidade, pois **alcança o usuário pela ingestão da água e da absorção pela pele**.

A toxicidade do NDMA fica muito explícita quando observamos os limites máximos permitidos (VMP) pela legislação. A Portaria GM/MS Nº 888/2021 (BRASIL, 2021).

Se comparar a toxicidade dos THM’s com bromatos e NDMA, a toxicidade do NDMA chega a alcançar 1.000 vezes a toxicidade dos trihalometanos, veja o quadro a seguir.

QUADRO 4- Valores do VMP (Valor Máximo Permitido) para subprodutos da desinfecção segundo Portaria GM/MS Nº 888/2021.

Subproduto	VMP (µg/L)	VMP (mg/L)	VMP (ng/L)
NDMA (N-nitrosodimetilamina)	0,1	0,0001	100
Bromatos (BrO ₃ ⁻)	10	0,01	10.000
Ácidos Haloacéticos Totais (AHA's)	80	0,08	80.000
Trihalometanos Totais (THM's)	100	0,1	100.000

Fonte: BRASIL, 2021.

Na utilização no processo de desinfecção com derivados clorados, a formação de NDMA ocorre somente na presença de cloraminas e inclusive o monitoramento dos níveis de NDMA é previsto em legislação (BRASIL, 2021) **somente se ocorrer a utilização da cloraminação**. Logo, a forma de evitar a formação de NDMA é alcançar o break-point, a partir do qual não existe a presença de cloraminas na água da piscina.

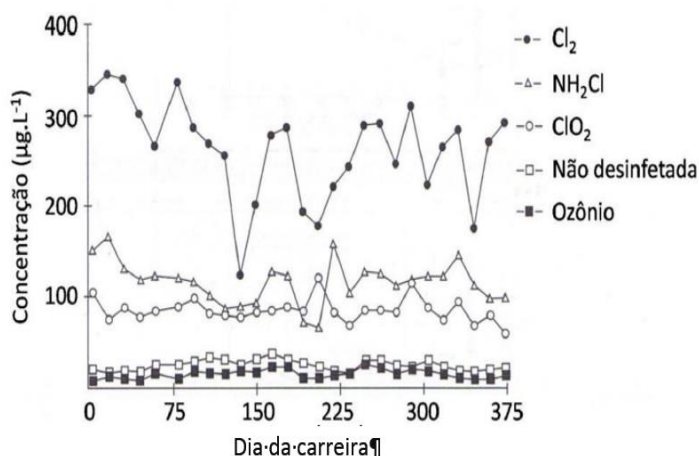


Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMP(2)
N-nitrosodimetilamina	62-75-9	mg/L	0,0001
TrihalometanosTotal	-	mg/L	0,1

O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação.

O marketing das empresas que vendem ozonizadores sempre afirmam que o ozônio não forma trihalometanos (THMs), mas, publicações científicas sem a vinculação do interesse comercial, contradizem a informação.

A imagem a seguir, é do gráfico, da pesquisa realizada em instalação piloto por CLARK, ADAMS, LYKIN JR (1994) apud DI BERNARDO, DANTAS (2005), apud ALVARENGA (2010), apud RODRIGUES (2015). A pesquisa de CLARK, ADAMS, LYKIN JR (1994) estudou a formação de trihalometanos em água, depois de 30 minutos de contato, contendo precursores utilizando o gás cloro (Cl_2), dióxido de cloro, ozônio e cloramina e concluíram que dentre eles, **o ozônio foi o que menos produziu trihalometanos, enquanto o uso do gás cloro resultou na maior produção de trihalometanos**.



Fonte: CLARK, ADAMS, LYKIN JR (1994) apud DI BERNARDO, DANTAS, 2005; apud ALVARENGA, 2010; apud RODRIGUES, 2015.

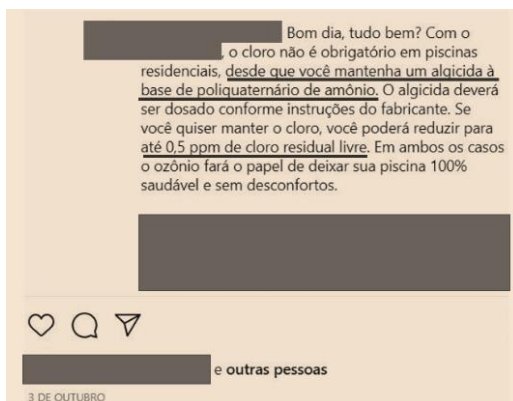
CONCLUSÃO COM BASE NAS INFORMAÇÕES “DE TODAS” AS REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS CITADAS:

a- **Deve-se evitar a utilização NO TRATAMENTO DAS ÁGUAS DAS PISCINAS substâncias químicas que possam ser PRECURSORAS** da formação da **NDMA (N-nitrosodimetilamina)** quando na utilização de **O₃ (ozônio) e/ou H₂O₂ (Peróxido de Hidrogênio)**, com a finalidade de **reduzir a probabilidade** de formação de uma substância extremamente tóxica, que inclusive pode ser absorvida pela pele dos frequentadores da estrutura aquática.

b- Mas, em função da indicação de tratamentos de água de piscinas, serem realizadas **na MAIORIA DAS VEZES de forma empírica sem nenhuma sustentação científica, sem realizarem sequer uma revisão bibliográfica sobre o tema**, algumas empresas que comercializam o ozônio para o tratamento de águas de piscinas, na rede social indicam **a troca do residual de cloro por um quaternário de amônio**.

Logicamente, está arquivado os print´s originais da tela da rede social, temos gravações de mensagens de voz com indicação de uso do Quaternário de amônio, todas as formas de transferência de informação, **são unânimes**, em indicar a utilização do grupo de substâncias químicas “quaternários de amônio” como um desinfetante do meio aquoso, apesar **de não existir uma publicação desvinculada do interesse comercial**, em qualquer país, por instituições de pesquisa, órgãos públicos, etc..., que comprove a **AÇÃO BACTERICIDA NO MEIO AGUOSO** do grupo de substâncias vinculadas aos quaternários de amônio. Veja a imagem de uma publicação de 03/10/2021, se omitiu o logotipo da empresa responsável, em função da discussão ser fundamentada em referências bibliográficas **E TALVEZ** a empresa sequer soubesse da existência da **NDMA (N-nitrosodimetilamina)**. **OBS: Se for interesse da empresa podemos colocar a mensagem original na qual poderá ser identificada.**

(03/10/2020)



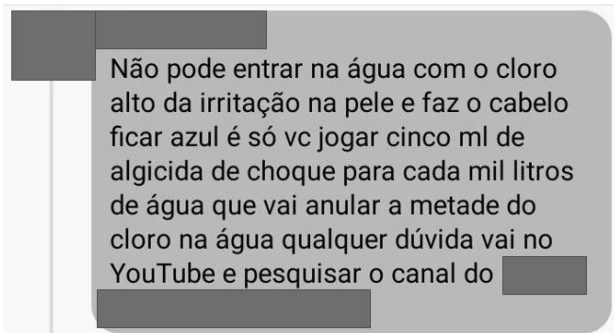
Apenas como informação, veja a seguir, o que se encontra em rede social, para se ter ideia da **TIQ – Transferência de Informação Química** na área de tratamento de águas de piscinas. Veja a publicação que pode ser considerada absurda e que comprova o “analfabetismo funcional” em Química, **a indicação de quaternário amônio para reduzir a quantidade/o nível de Cloro Residual da água da piscina.**

Se fosse uma verdade química NÃO poderia ser utilizado o “quaternário de amônio” como algicida!!

Em resumo é mais uma declaração que será acrescentada aos conhecimentos da ‘FAKE-QUÍMICA’!!

Esse tipo de TIQ deveria ser questionada/combateda no mercado de tratamento de águas de piscinas!!!????

(25/03/2021)



Não pode entrar na água com o cloro alto da irritação na pele e faz o cabelo ficar azul é só vc jogar cinco ml de algicida de choque para cada mil litros de água que vai anular a metade do cloro na água qualquer dúvida vai no YouTube e pesquisar o canal do

Fica muito claro nas redes sociais a **TIQ** envolvendo derivados clorados (“Cloro”) a tentativa de **descaracterizar** a sua ação, colocando-o como um terrível devastador da saúde dos usuários.

Apresentam o “CLORO” como *“o maior mutilador e assassino de humanos dos tempos modernos”*, mas não reportam/citam o título da publicação que é: *“o **EXCESSO** de cloro na água e os riscos para saúde humana”*. Logicamente, em nenhuma publicação colocam quais os níveis de cloro residual que tal devastação da saúde ocorre e **NÃO INDICAM** quais níveis de Cloro Residual devem ser aplicados para garantir a segurança microbiológica para a saúde dos usuários. Não citam a célebre afirmação de Paracelsus: *“Todas as substâncias são venenos e não existe nenhuma que não seja. O que diferencia o medicamento de um veneno é a dose”!*

O nível de Cloro Residual Livre (CRL) para a água potável, armazenada na caixa de água da sua residência **ONDE NINGUÉM ENTRA PARA TOMAR BANHO OU pratique NATACÃO, ESTÁ PREVISTO** pelo Ministério da Saúde em legislação, na **Portaria GM/MS nº 888/2021**. No Art. 32, ressalta que, **é obrigatória a manutenção** de no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) e nos pontos de consumo. (BRASIL, 2021).

Na rede social nos deparamos com uma **proposta de tratamento que retira o CRL da água potável**, com a afirmação que é prejudicial à saúde. Mas, não informa qual é a concentração que acarreta prejuízos a saúde. Em resumo: se ocorrer uma contaminação no reservatório de água, os usuários estariam completamente desprotegidos de uma contaminação microbiológica. Outra publicação reafirma que **usar o cloro na desinfecção de alimentos não faz bem para a saúde**, novamente, não informa qual(is) o(s) nível(is) de “cloro” que causa(m) prejuízos a saúde. Afirma ainda, que o **contato do CLORO com os MICRORGANISMOS produz subprodutos cancerígenos, O QUE NÃO É VERDADE**, a formação de subprodutos clorados não tem como precursores os microrganismos!! **OBS:** Se for interesse podemos colocar a mensagem original na qual poderá ser identificado o autor.

O segundo é um de carvão ativado que remove principalmente o residual de cloro (que é muito ruim para nossa saúde) e com isso ajuda na remoção de odor e sabor.

(03/03/2022)

Aí por última tem o filtro de casca de coco que complementa a retirada de cloro, odor e sabor.

(18/01/2022)

Você sabia que lavar alimentos com cloro não faz bem para sua saúde? O cloro quando entra em contato com os micro-organismos produz subprodutos cancerígenos!

Mude de vida usando água ozonizada para lavar seus alimentos!



PROPAGANDA DO OZÔNIO:

Afirma que, o contato do “CLORO” com os MICRORGANISMOS produz SUBPRODUTOS CANCERÍGENOS, O QUE NÃO É VERDADE, a formação de subprodutos clorados não tem como precursores os microrganismos!!

As incoerências da afirmação de que microrganismos reagem com CRL (HClO/ClO^-) e formam subprodutos cancerígenos, que permitem perguntas como:

- 1- Qual a dose de “cloro” (CRL) que gera a reação de microrganismos para formar subprodutos cancerígenos?
- 2- Essa formação subprodutos cancerígenos ocorre na reação com todos os microrganismos?

Somente em **1 g de fezes existem 10 bilhões de microrganismos** (NAKAMURA, PINTO, DIAS, MARTINS JÚNIOR, LAGOA, 2009), essa massa de fezes em uma água de piscina é fácil de alcançar, pois, a maioria dos frequentadores não toma banho antes de entrar na piscina, **SE VERDADE A AFIRMAÇÃO AS ATIVIDADES NAS ÁGUAS DE PISCINAS SERIAM A EXPOSIÇÃO AO MAIOR FATOR DE RISCO PARA ADQUIRIR CÂNCER!!**

Em função das diversas publicações nas redes sociais, apresenta-se a seguir, **como informação**, a história do uso de derivados clorados (“o cloro”) com relação a evolução da qualidade de vida da saúde pública, nota-se claramente que a utilização **em níveis corretos não existe nenhum risco a saúde**, todas as informações são baseadas em referências bibliográficas desvinculadas do interesse comercial.

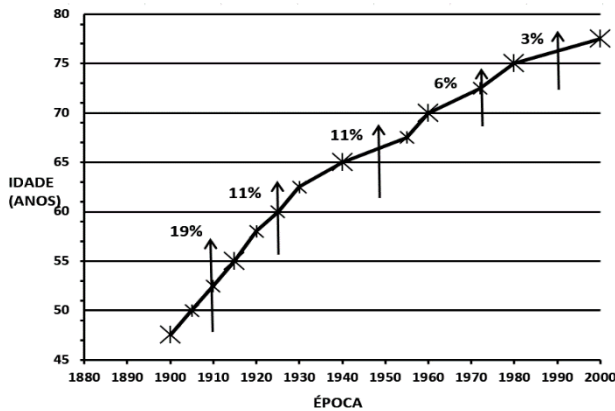
PARACELSUS: “Todas as substâncias são venenos e não existe nenhuma que não seja. O que diferencia o medicamento de um veneno é a dose”!

Evolução da qualidade de vida da humanidade pelo uso dos derivados clorados



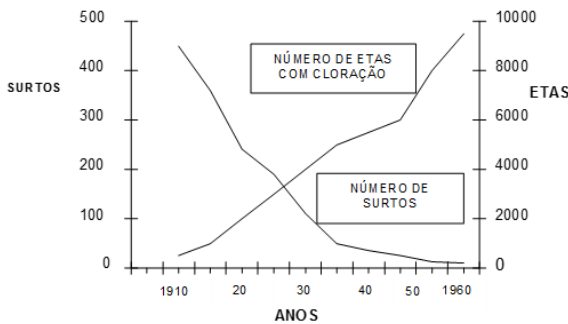
Fonte: CHRISTMAN 1998; CHRISTMAN, GHASSEMI, 1966; FREESE, NOZAIC, 2004; GRUBER, LI, SANTOS, 2001; ACC, 2008.

Redução do número de casos fatais de febre tifoide nos Estados Unidos de 1900 a 1950 após implantação de sistema de desinfecção pelo uso de derivados clorados.



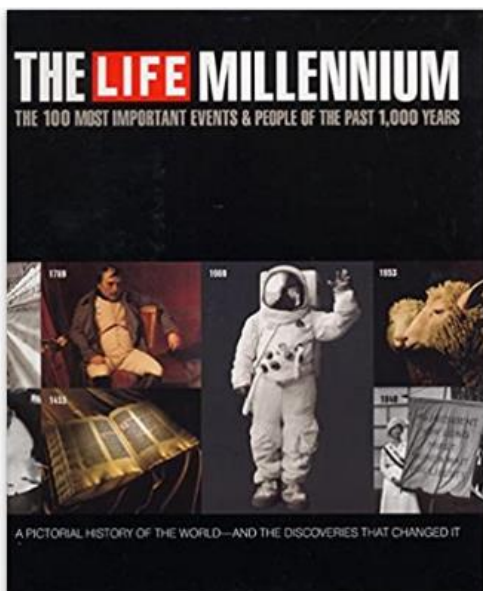
Fonte: CHRISTMAN, 1998; GRUBER, LI, SANTOS, 2001

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

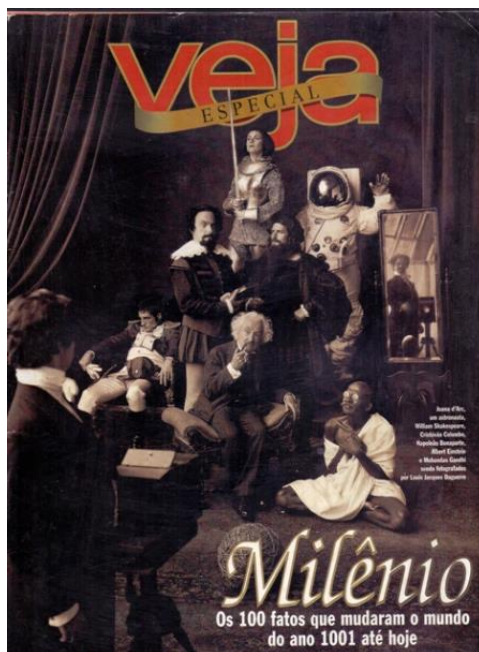


Fonte: LEME, 1980.

Médias anuais de surtos de doenças de veiculação hídrica, entre 1910 e 1960, relacionadas ao número de ETA's com cloração, nos Estados Unidos.



LIFE MAGAZINE. The Life Millennium: The 100 Most Important Events and People of the Past 1000 Years. Friedman R (ed.). New York: Time-Life Books. 1998.



REVISTA VEJA. Milênio – Os 100 fatos que mudaram o mundo do ano de 1001 até hoje. Revista VEJA, ano 31, n.51, 1682A. Janeiro de 2001.

O processo de **PURIFICAÇÃO DA ÁGUA ATRAVÉS DA FILTRAÇÃO E CLORAÇÃO** foi considerado pelas revistas "*Life Magazine*" e "*Veja*", edição especial do Milênio, **como um dos 100 fatos (46º) que mudaram o mundo de 1001 até 2000**, e com certeza se encontra entre os avanços **MAIS IMPORTANTES DO MILÊNIO NA ÁREA DE SAÚDE PÚBLICA** (REVISTA VEJA, 2001; LIFE MAGAZINE, 1998; FREESE, NOZAIC, 2004).

c- Com base nas informações da rede social podemos ressaltar **mais uma incoerência**, a indicação de **0,5 ppm de CRL**, é um outro fator para contribuir na formação da **NDMA (N-nitrosodimetilamina)**. Como já citado, é insuficiente em águas de piscinas 0,5 ppm CRL, em função da contaminação trazida pelos banhistas (**como restos de fezes, urina, suor, menstruação, resíduos de mucosas, de cosméticos/fármacos, restos de fezes de animais, etc.....**), como publicado por ALCALÁ, ALBARADO (2013) que não é suficiente para garantir a qualidade microbiológica da água. Não se consegue alcançar o break-point e/ou valores de ORP maiores que 650 mV, o que permite a presença de “**CLORAMINAS**” que são consideradas precursoras da formação da **NDMA (N-nitrosodimetilamina)**, a faixa correta a ser indicada envolve valores entre 2 e 4 ppm de CRL.

O CDC - Centers for Disease Control and Prevention (USA), aos usuários que quiserem testar água recreativa antes do uso, recomenda pH 7,2–7,8 e uma concentração de cloro disponível livre de 2–4 ppm em banheiras de hidromassagem/spas (4–6 ppm se for usado bromo) de 1 a 3 ppm em piscinas e parques aquáticos (GRIFFIN, HILL, 2019).

O artigo “*Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review*” (YANG, CHEN, SHEF, CAO, et al., 2018) ressalta que a National Swimming Pool Foundation (NSPF) dos Estados Unidos regula como CRL a faixa de 1–5 mg/L, recomenda como faixa ideal de 2–4 mg CRL/L (2 – 4 ppm) [NSPF (2006) apud YANG, CHEN, SHEF, CAO, et al., 2018].

Novamente, o valor de **0,5 mg CRL/L é indicado**, por exemplo, para **a caixa de água de uma residência**, onde, **não se entra para tomar banho ou se pratica natação**. No dia a dia, a caixa de água de uma casa **NÃO RECEBE** matéria orgânica de corpos, **como restos de fezes, urina, suor, menstruação, resíduos de mucosas, escarro, de cosméticos/fármacos e/ou restos de fezes de animais, etc...** Em resumo: **Ninguém usa o reservatório de água potável para tomar banho ou nadar!!**

Como já citado, repetindo, o último estudo disponível foi dos virologistas do “Imperial College London”. Em função da pandemia de COVID-19 **em PAÍSES EUROPEUS** o menor nível indicado é para águas de piscinas (swimming pool water) **1,5 mg CRL/L (1,5 ppm), em pH 7,0-7.2 para inativação/eliminação do vírus em 30 s** (SWIM ENGLAND, 2021). A professora Wendy Barclay, ressalta que, a pesquisa estabeleceu que **1,5 mg por litro de cloro livre com um pH entre 7-7,2 reduziu a infectividade do vírus em mais de 1000 vezes em 30 segundos**. Testes adicionais de diferentes faixas de cloro livre e pH confirmaram que o cloro na água da piscina foi mais eficaz com um pH mais baixo - o que está de acordo com as orientações atuais para a operação da piscina (SWIM ENGLAND, 2021)

Sem nenhuma dúvida, para um **país tropical (temperaturas ambientes maiores)**, **a faixa de pH referência é mais alto (7,2-7,8)**, o nível indicado de CRL para águas de piscinas é de **2 a 4 mg CRL/L (2-4 ppm)** (CDC, 2016, 2018, 2023).

d- **REPETE-SE NOVAMENTE**, considera-se, **um risco extremamente alto para usuários de águas de piscinas** o tratamento com **A COMBINAÇÃO** de “**QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO**” **concomitante** com “**peróxido de hidrogênio e/ou ozônio**”, em função de **umentar a probabilidade de formação e da maior exposição a NDMA (N-nitrosodimetilamina)**, em função da sua toxicidade, pois a exposição a NDMA alcança o usuário pela **ingestão da água e absorção pela pele**.

e- O autor desse Review, “**INICIALMENTE**”, acredita que as empresas, não tenham sequer ouvido falar e/ou **desconheçam a existência** do **NDMA (N-nitrosodimetilamina)** nas águas de piscinas e os riscos da sua presença, em função da extrema toxicidade. Esse provável “desconhecimento inicial” é **função das informações serem muito recentes, do empirismo químico e do interesse comercial, que, NA MAIORIA DAS VEZES, sobrepuja a segurança pela saúde do frequentador de uma estrutura aquática.**

O artigo publicado por LIMA, FELIX, CARDOSO (2021) com o título “*Aplicações e Implicações do Ozônio na Indústria, Ambiente e Saúde*” apresenta nas conclusões:

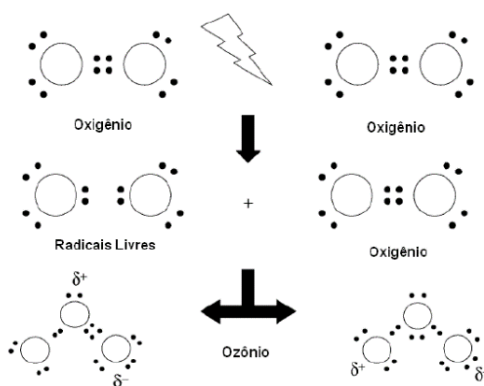
O ozônio é um gás com um grande potencial de uso para melhorar a segurança biológica, porque é capaz de aniquilar um amplo espectro de patógenos que podem colocar em risco os seres humanos. Essas propriedades sugerem que o ozônio possui um grande potencial para aplicações diversas.

A manipulação do ozônio deve ser feita por pessoas bem treinadas e mantidas todas as condições de segurança. Urge a necessidade de uma regulamentação para o uso do ozônio, baseadas não só no objetivo do uso, mas também na segurança individual e coletiva do usuário e da população, assim como ocorreu com elementos radioativos e antibióticos, que embora sejam amplamente utilizados, seus riscos foram minimizados por regulamentações específicas. (grifo nosso)

1.3.3- O tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada

1.3.3.1- Informações iniciais

A seguir apresenta-se o esquema do mecanismo de formação do gás ozônio a partir de moléculas de oxigênio.



Fonte: NOVAK; YUAN (2007) apud OLIVEIRA, 2018; Adaptado SILVA 2008.

Quanto maior a pressão e **menor a temperatura**, maior a solubilidade do ozônio em solução aquosa (Quadro 5), logicamente, **quanto maior a temperatura menor a solubilidade** do ozônio no meio aquoso.

QUADRO 5- Relação da temperatura e solubilidade do ozônio em solução aquosa.

Temperatura (°C)	* Solubilidade (L ozônio/L água)	**Solubilidade (Kg ozônio/m ³ água)
0	0,640	1,09
10	-	0,78
15	0,456	-
20	-	0,57
27	0,270	-
30	-	0,40
40	0,112	0,27
50	-	0,19
60	0,000	0,14

Fonte: *RICE, ROBSON, MILLER, HILL (1981), GORDON (1995), HOLCMAN, DOMORADZKI (2003), *WYSOK, URADZIŃSKI, GOMÓ KA-PAWLICKA (2006) apud *SILVA, GONÇALVES, 2014; ** AQUINO, 2012.

O Quadro 6 apresenta a interferência da temperatura e da alcalinidade na solubilidade do ozônio.

QUADRO 6- Seletividade da solubilidade do ozônio como função da temperatura da água.

Temperatura		Caprio, et al., 1982	Khadraoui, 1988		Rawson, 1953	Matrozov, et al., 1975
°C	°F		Bidestilada	HCO ₃ ⁻ 200 mg/L		
0,5	32,9	0,54	-	-	-	-
5,6	42,1	-	-	0,39	-	0,41
6,9	44,4	-	0,46	-	-	-
9,6	49,3	-	0,41	-	0,39	-
12	53,6	0,34	-	-	-	-
12,4	54,3	-	0,31	-	-	-
14,5	58,1	-	-	-	0,29	-
14,7	58,5	-	-	0,26	-	0,28
15,9	60,6	-	0,25	-	-	-
20,3	68,5	-	-	-	0,21	-
20,7	69,3	-	0,20	-	-	-
21	69,8	0,24	-	-	-	-
23,6	74,5	-	0,18	-	-	-
25,5	77,9	-	-	0,14	0,17	0,16
30,5	86,9	-	-	0,10	0,14	-
31	87,8	0,17	-	-	-	0,14
33,5	92,3	-	0,1	-	-	-
34,8	94,6	-	-	0,07	-	-
35	95	-	-	-	0,12	-
39	102,2	-	-	-	0,07	-
41	105,8	0,12	-	-	-	0,17
43	109,4	-	0,07	-	-	-

Fonte: LANGLAIS, RECKHOW, BRINK (1991) apud CAMARA, 2022.

As concentrações residuais de ozônio na água estão sujeitas a decomposição devido a reações de demanda/decaimento com vários constituintes da qualidade da água (ou seja, carbono orgânico, pH, temperatura, contaminantes inorgânicos/orgânicos. Em função da demanda/decaência, concentrações residuais de ozônio (C; mg/L) devem ser medidas ao longo do tempo (T; min) para determinar a exposição ao ozônio, muitas vezes referida como Ct (mg.min/L) [RAKNESS (2015) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021]. Os regulamentos de desinfecção da água potável incluem tabelas de valores de Ct e condições de temperatura necessárias para fornecer log₁₀ inativação de um grupo patogênico alvo na água [USEPA (1991, 2003) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021].

O ozônio tem sido utilizado como desinfetante em uma variedade de aplicações de tratamento de água, incluindo consumo municipal tratamento de água, tratamento de águas residuais municipais, reutilização de águas residuais e produção de água engarrafada, entre outras. O ozônio oferece benefícios sobre outros desinfetantes exigindo tempos de contato curtos, não deixando nenhum residual e formando menos subprodutos de desinfecção (MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021).

O tempo de meia-vida do ozônio gasoso é mais longa do que o de ozônio dissolvido na água (pH 7), mas para ambos há um decréscimo de tempo de meia-vida com o aumento da temperatura. Para o ozônio dissolvido em água (pH 7) na temperatura de 25°C **o seu tempo de meia-vida é de 15 minutos** [SILVA (2008), SOMENSI, FENDRICH, PEREIRA, PEREIRA (2007) apud CASTILHOS, 2015]. Segundo o CDC (2018) na ozonização a **leitura mínima de ORP NÃO DEVE SER INFERIOR A 600 mV** medido diretamente após **[de 1 a 5 pés (30,5 cm a 1,5 m)]** no fluxo lateral de ozônio remistura no fluxo total da RECIRCULAÇÃO SISTEMA.

A publicação de MOLDZIO (1992) apud RICE (1995), ressalta que, na maioria das vezes, a saída do tanque do reator tenha um nível de ORP de 850 mV, com níveis de ORP nas águas da piscina adequados com valor de 750mV. O pH varia entre 6,9 e 7,5 [MOLDZIO (1992) apud RICE, 1995]. O pesquisador RICE (1995), ressalta que, a **manutenção de 0,4 mg/L de cloro residual livre deve manter ORP entre 850 e 750 mV.**

As diretrizes da USEPA foram desenvolvidas em relação ao uso de ozônio para inativação de vírus durante o tratamento de água com base em cálculos de Ct usando concentrações residuais medidas (mg/L) em vários tempos de contato (min) e temperatura específica da água [USEPA (1991) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021]. Por exemplo, a 20°C 0,5 mg.min/L de ozônio total Ct é necessário para inativação do vírus em 4 ciclos log₁₀, **com temperaturas mais baixas exige Ct mais alto** (até 1,35 mg.min/L a 4°C para inativação do vírus em 4 ciclos log₁₀ e temperaturas mais altas exigindo Ct mais baixo (0,3 mg.min/L a 25°C para vírus 4 ciclos log₁₀ de inativação). Da mesma forma, há orientação sobre o mínimo valores de Ct de ozônio para atender à redução de vírus log₁₀ necessária durante a reutilização de águas residuais potáveis. Por exemplo, em certos esquemas de tratamento, a redução deve alcançar 5 log₁₀ para vírus, podem ser recebidos para a implementação de um Ct de ozônio de 10 mg.min/L com monitoramento contínuo de ozônio [NWRI (2013) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021].

O ozônio é bastante instável na água, reagindo rapidamente com muitos constituintes presentes na água [VON GUNTEN (2003) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021]. Portanto, a taxa de decaimento do ozônio e a correspondente eficácia de desinfecção, é influenciada pelos parâmetros químicos e físicos (exemplos:

temperatura, pH, dosagem de ozônio, tempo de contato do gás ozônio, qualidade da água). As especificidades sobre a estabilidade do ozônio e cinética do ozônio, consumo de água pode ser encontrado em VON GUNTEN (2003) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al. (2021).

Segundo HUNT, MARIÑAS (1999) apud DIAS (2001) além da quantidade de ozônio disponível, o tempo de contato é um fator limitante na ozonização e que a concentração de ozônio transferida ao longo do tempo de contato é denominada de dosagem aplicada. A USEPA (1999a) apud DIAS (2001) afirma que o sucesso para o controle do processo é: a dose, a mistura e o tempo de contato. Um sistema de ozonização deve fornecer máxima transferência de ozônio para a água e a concentração de O₃ deve atender a demanda das rápidas reações de oxidação das espécies orgânicas e inorgânicas, bem como as reações com os vários microrganismos presentes.

A publicação de OLIVIERI, RIBEIRO (1993) apud DIAS (2001), ressalta que, a taxa de inativação de vírus tem-se mostrado mais rápida do que a inativação de bactérias. Vírus foram completamente removidos em 30 segundos de tempo de contato com concentração de ozônio residual dissolvido menor que 0,5 mg/L. É importante ressaltar que essa informação está incompleta pois **não indica qual o vírus**, pois a resistência ao processo de desinfecção é diferente para cada vírus e **não resalta qual a redução em ciclos log da contaminação inicial**, o que torna impossível utilizar a concentração e o tempo de contato como referência.

Na **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** no Art. 30, § 2º No caso da desinfecção com o uso de ozônio, deve ser observado o produto concentração e tempo de contato (CT) de 0,34 mg.min/L para temperatura média mensal da água igual a 15º C, no §3º, para valores de temperatura média acima de 15ºC: dividir por dois o valor de CT a cada acréscimo de 10ºC. Logo para 25ºC o CT do ozônio é 0,17 mg.min/L.

O ozônio requer **MENOR TEMPO DE CONTATO E CONCENTRAÇÕES**, comparando-se aos derivados clorados (ácido hipocloroso – HClO), cloraminas e dióxido de cloro **para REALIZAR a desinfecção, ressaltando, somente dentro da rede hidráulica.**

Uma das vantagens do uso do ozônio de acordo GAD (2010), ORNELAS, AISSE (2004) apud CASTILHOS (2015) e apud GEPPERT (2018) é que o ozônio é **3.125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias, ressaltando novamente, somente dentro da rede hidráulica.**

De acordo com OKTE (2009) apud SILVA (2015), o ozônio tem potencial de oxidação 52% superior ao cloro, além de agir mais rapidamente do que este na inativação celular de bactérias, leveduras, fungos e também na eliminação de vírus.

Entretanto, **SUA CONCENTRAÇÃO NA ÁGUA DECAI MAIS RAPIDAMENTE** que outros desinfetantes; portanto, não oferece proteção residual contra recontaminação no sistema. Assim, o **ozônio é adequado como DESINFETANTE SECUNDÁRIO**, mas deve ser UTILIZADO COM um desinfetante **QUE DEIXA RESIDUAL**, que se comprova pela exigência da Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021) já citado.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO

Publicado em: 07/05/2021 | Edição: 85 | Seção: 1 | Página: 127
Órgão: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro

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

Art. 33 No caso do uso de ozônio ou radiação ultravioleta como desinfetante, deverá ser adicionado cloro ou dióxido de cloro, de forma a manter residual mínimo no sistema de distribuição (reservatório e rede) e no ponto de consumo, de acordo com as disposições do Art. 32.

O Quadro 7 apresenta os valores de Ct para ozônio e derivado clorado (CRL) para redução de 3 ciclos log (mg/L.min) com relação a protozoário.

QUADRO 7- Apresenta valores de Ct para ozônio e derivado clorado (CRL) para redução de 3 ciclos log (mg/L.min) com relação a protozoário.

ORGANISMO	OZÔNIO - 25°C Redução Redução 3 ciclos log (99,9%) (mg/L.min)	Derivado Clorado (CRL) – 25°C Redução 3 ciclos log (99,9%) (mg/L.min)
<i>Cryptosporidium</i>	7,4	15.300
<i>Giardia</i>	0,6	45

Fonte: USEPA (1989) apud RICE, 1995; Adaptado CRAUN, 1996; Adaptado CDC, 2012.

Considerando o mesmo tempo de contato, o ozônio é $\cong 2.000$ mais eficiente que o ácido hipocloroso (CRL) com relação ao protozoário *Cryptosporidium* ($15.330 / 7,4 = 2067,56$), ressaltando que, **essa ação é somente dentro da rede hidráulica, o ozônio não atua no processo de desinfecção e/ou oxidação dentro do tanque de água da piscina.** Por isso a utilização **somente do ozônio como tratamento de águas de piscinas não garante a qualidade microbiológica da água** e logicamente a garantia da saúde dos frequentadores da estrutura aquática.

O fator Ct é a eficiência de uma substância química e/ou sistema no processo de desinfecção!! O Ct Compara a eficácia do desinfetante/sanitizante contra diferentes agentes patogênicos! Toda substância química ou sistema que se apresenta para a desinfecção química tem que possuir um Ct.

Os Quadros 8, 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam o Ct proposto para o ozônio e outros agentes de desinfecção em forma de publicações, épocas e autores diferentes.

QUADRO 8- Valores do Ct do ozônio (mg/L x min) em diferentes temperaturas, para vários valores de redução de ciclo Log10, para inativação de Cistos de *Giardia lamblia*.

Ciclos Log10 de inativação	Temperatura, °C					
	<1	5	10	15	20	25
0,5	0,48	0,32	0,23	0,16	0,12	0,08
1	0,97	0,63	0,48	0,32	0,24	0,16
1,5	1,5	0,95	0,72	0,48	0,36	0,24
2	1,9	1,3	0,95	0,63	0,48	0,32
2,5	2,4	1,6	1,2	0,79	0,60	0,40
3	2,9	1,9	1,43	0,95	0,72	0,48

Fonte: USEPA (1989) apud RICE, 1995.

QUADRO 9- Valores do Ct do ozônio em diferentes temperaturas para vários valores de redução de ciclo Log10 para inativação de *Cryptosporidium*.

Ciclos Log10 de inativação	Temperatura, °C			
	5	10	15	20
0,25	4,0	2,5	1,6	1,0
0,5	7,9	4,9	3,1	2,0
1	16	9,9	6,2	3,9
1,5	24	15	9,3	5,9
2	32	20	12	7,8
2,5	40	25	16	9,8
3	47	30	19	12

Fonte: Adaptado USEPA (2003a) apud GAD, 2010.

QUADRO 10- Valores da concentração do ozônio em diferentes temperaturas para vários valores de percentagem de redução para inativação de algumas bactérias.

Condições do tratamento						
Bactéria	Ozônio (mg/mL)	Tempo (min)	pH	Temperatura (°C)	Meio	Redução %
<i>Escherichia coli</i>	0,23-0,26	1,67	7	14	Ozônio na água em demanda livre	99,99
<i>Legionella pneumophila</i>	0,32-0,47	20	7	24	Destilada estéril	99,99
<i>Mycobacterium fortuitum</i>	0,23-0,26	1,67	7	24	Ozônio na água em demanda livre	90
<i>Salmonella typhimurium</i>	0,23-0,26	1,67	7	24	Ozônio na água em demanda livre	99,98
<i>Streptococcus fecalis</i>	2,2	19	7,5	16	Efluente	99,6

Fonte: SILVA, LUVIELMO, GEYER, PRÁ (2011) apud SILVA, GONÇALVES, 2014.

QUADRO 11- Valores médios de Ct para bactérias e vírus em função do tipo de desinfetante.

Agente de desinfecção	Unidade do Ct	Ciclos log10 de inativação		Ciclos log10 de inativação	
		2 Log10	4 log10	2 Log10	4 Log10
Clorado	mg.L ⁻¹ x min	0,1-0,2	10-12	2,5-3,5	6-7
Dióxido de Cloro	mg.L ⁻¹ x min	8-10	50-70	2-4	12-20
Ozônio	mg.L ⁻¹ x min	3-4	-	0,3-0,5	0,6-1,0
Radiação UV	mJ.cm ⁻²	30-60	80-100	20-30	70-90

Fonte: TCHOBANOGLIOUS, BURTON, STENSEL, et al. (2006) apud adaptado COLLIVIGNARELLI, ABBÀ, BENIGNA, et al., 2018.

QUADRO 12- Concentração de ozônio, em mg/L, requerida para inativação de vírus em 10 minutos, com a água em pH 7 e 25°C.

Ozônio (mg/L)		
Vírus	99,9% de inativação	99% de inativação
Coxsackie B3	0,6	0,095
Polio 3	0,22	0,082
Polio 1	0,095	0,042
Echo 1	0,086	0,044
Coxsackie B5	0,076	0,053
Polio 2	0,052	0,039

Fonte: EIVSON (1977) apud DOULL, MORRIS, BORZELLECA, et al., 1980.

QUADRO 13- Comparação da eficácia de diversos sanificantes, para principais agentes patógenos com relação ao Ct.

Organismo	Valores de Ct ^a			
	CRL pH 6-7	Cloraminas inorgânicas pH 3-9	Dióxido de cloro pH 6-7	Ozônio pH 6-7
<i>Escherichia coli</i>	0,03-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
<i>Poliovírus</i> tipo 1	1,1-2,5	768-3.740	0,2-6,7	0,1-0,2
<i>Rotavírus</i>	0,01-0,05	3.806-6.476	0,2-2,1	0,006-0,06
Cistos de <i>Giardia lamblia</i>	47-150	2.200 ^b	26 ^b	0,5-0,6
<i>Cryptosporidium parvum</i>	15.300	15.300	78 ^c	5-10 ^b

a Ct = concentração de cloro em mg/L multiplicada por tempo em minutos. Os valores de Ct correspondem a 99% de inativação a 5°C, exceto quando se indica outra informação. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) requer mais de 99% para os vírus e *Giardia*.

b 25°C, 99,9% de inativação em pH 6-9.

c 25°C e 90% de inativação.

Fonte: Adaptado CRAUN, 1996; Adaptado CDC, 2012.

Os poliovírus são considerados um dos vírus mais resistentes à cloração, foram inativados em 99,9% (redução 3 ciclos log10), utilizando-se a dose de 0,4 mg/L de ozônio residual e tempo de contato de 4 minutos [WEF (1996) apud DIAS, 2001], com Ct de 1,6 mg O₃/L x min.

A indicação mais recente para estudos de inativação de vírus usando ozônio durante o tratamento de água foi para o vírus da gripe A (H5N1, H1N1) para obter redução >4-log10 de inativação de ambos os vírus (envelopados) obteve um Ct de 4 mg.min/L O₃ [LENES,

DEBOOSERE, MENARD-SZCZEBARA, et al. (2010) apud MORRISON, ATKINSON, ZAMYADI, et al., 2021].

Segundo GAD (2010) o Ct do ozônio varia de acordo com a temperatura e em função do número de ciclos log reduzidos no processo de desinfecção.

Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14 2010, Cairo, Egypt

75

USING OZONE INSTEAD OF CHLORINE IN A TYPICAL WATER
TREATMENT PLANT IN EGYPT: A CASE STUDY

Helmy E. Gad

Mechanical Power Engineering Department, Faculty of Engineering,
Mansoura University, El-Mansoura 35516, Egypt

Table (2) CT value for ozone

Log Credit	Temperature, °C			
	5	10	15	20
0.25	4.0	2.5	1.6	1.0
0.5	7.9	4.9	3.1	2.0
1.0	16	9.9	6.2	3.9
1.5	24	15	9.3	5.9
2.0	32	20	12	7.8
2.5	40	25	16	9.8
3.0	47	30	19	12

1.3.4- Extensão de rede hidráulica para tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada

No caso do ozônio, sua atuação é desde a injeção do gás ozônio pelo venturi até o dispositivo de retorno da água, ou seja, o tempo de contato do ozônio com os contaminantes da água **está limitado ao trecho de tubulação** (rede hidráulica).

O tempo de contato do ozônio com a água da piscina na tubulação de retorno pode ser reduzido consideravelmente se a concentração do ozônio for suficientemente alta para eliminar a vida microbiana da água num menor tempo de contato. Este é um ponto de atenção nessa forma de tratamento pois **não temos uma distância padrão da tubulação de retorno na construção das piscinas**.

Considerando a NBR 10.339 (ABNT, 2019), a **velocidade máxima** na tubulação de retorno deve ser de 3 m/s.

Como exemplo, o Ct para o ozônio para a *Escherichia coli* para **redução de 2 ciclos log₁₀ (99%)** é de 0,02 mg O₃/L.min (Adaptado CRAUN, 1996; Adaptado CDC, 2012) (Quadro 9).

Logo, para reduzir a concentração de *Escherichia coli* em 2 ciclos log₁₀ é necessário manter a concentração 0,02 mg de O₃/L de água por 60 s (1 minuto).

Mas, com a água passando com a velocidade mínima de 3 m/s (ABNT, 2019) por 60 s são necessários **180 metros (3 m/s x 60s) de tubulação de retorno para garantir no mínimo**

60 segundos (1 min) de tempo de contato necessário para inativar o microrganismo e garantir que a água retorne para piscina com o processo de ozonização completo, por exemplo, com a redução de 2 ciclos log₁₀ (99%) para a concentração inicial de *Escherichia coli*.

Essa extensão de **180 m de tubulação de retorno independente do diâmetro da tubulação e da massa de água**, pois a concentração de ozônio deve ser mantida, o tempo de contato e velocidade **mínima** (3 m/s - ABNT, 2019), na saída dos bocais de retorno **não serão alterados**.

Se desejarmos **apenas 10s de contato para redução de *Escherichia coli* em 2 ciclos log₁₀**, é necessário aumentarmos a concentração em 6 vezes (60s : 6 = 10s), logo o valor da concentração deve ser de 0,12 mg de O₃/L.

O comprimento da rede hidráulica deverá ser de **30 metros (3 m/s x 10s = 30 m) da tubulação de retorno para garantir no mínimo 10 segundos de contato necessários para inativar o microrganismo** e garantir que a água retorne para piscina com o processo de ozonização completo, por exemplo, nesse caso, com a redução de 2 ciclos log₁₀ (99%) para a concentração inicial de *Escherichia coli*.

Esses exemplos, mostram que, **na escolha de um gerador de ozônio para a água de uma piscina, além do fator temperatura da água, volume de água da piscina, indica-se também que DEVERÁ SE LEVAR EM CONSIDERAÇÃO O TAMANHO (COMPRIMENTO) DA TUBULAÇÃO DA ÁGUA DE RETORNO (rede hidráulica)**, para garantir o tempo de contato necessário para inativação do organismo e a concentração necessária de ozônio para efetivamente existir a desinfecção química.

Como complementação de informações, como sempre resalto o ozônio é um excelente oxidante/sanificante dentro da rede hidráulica! Para comparação vamos comparar o CT do protozoário *Cryptosporidium*! O CT para o CRL (HClO/CIO-) é 15.300 (mg/L).min! Logo são necessários 15.300 min para eliminá-lo com 1 ppm CRL, ou 10,6 dias e indicam utilizar 20 ppm CRL para eliminá-lo em 13 horas.

No caso do ozônio o Ct varia de 5 a 10 (mg/L).min [(USEPA (1999) apud NUVOLARI, TELLES, RIBEIRO, et al., 2003; WITT, REIFF, 1996; REIFF, WITT, 1995), média de 7,5 (mg/L).min, exige um tempo de contato variando de 5 a 10 minutos, média de 7,5 min, com 1 ppm de O₃ em pH 7. MAS, como ozônio somente atua dentro da rede hidráulica, vamos calcular o comprimento de rede necessária para inativação do protozoário! A velocidade de retorno da água segundo norma da ABNT é 3 m/s. Logo: 7,5 x 60 s x 3(m/s) = 1350 m. Logo o ozônio para inativar o *Cryptosporidium* é necessário com um tempo de contato de 7,5 minutos é necessária uma rede hidráulica de 1350 m (1,35 Km).

O Code of Practice - THE MANAGEMENT AND TREATMENT OF SWIMMING POOL WATER, da organização PWTAG - Pool Water Treatment Advisory Group (PWTAG, 2021/2022), de julho de 2021, **update** janeiro de 2022, indica:

“Em cada caso, o tempo de contato entre o ozônio e a água deve ser de pelo menos 2 minutos (120 segundos); e a concentração de ozônio nesse período deve ser de 1 mg por litro de água circulada. Se a temperatura da água da piscina for superior a 32°C, o tempo de contato deve ser de 3 minutos e a concentração de 1,2-1,5mg de O₃/L.”

Dosing with ozone

- There are three different ways in which ozone can be applied to the total water volume (i.e. full treatment):
- after filtration, with separate contact and deozonising systems – the most efficient system, and best at disinfection
- after filtration but with a combined contact/deozonising system
- before filtration with combined filtration, deozonisation and contact.

In each case the contact time between ozone and water should be at least 2 minutes; and the ozone concentration during this period should be 1mg per litre of water circulated.

If the pool water temperature is over 32°C, the contact time should be 3 minutes and the concentration 1.2-1.5mg of O₃ /l.

NOVAMENTE É IMPORTANTE RESSALTAR, que uma condição “*SINE QUA NON*” para utilização do ozônio em águas de piscinas é o **tempo de contato do ozônio com água da piscina DENTRO DA REDE HIDRÁULICA em função da concentração da ozônio.**

A referência NSW (1996) indica **níveis de CRL total de 1 a 10 mg CRL/L** para **utilização concomitante com a ozonização**, em piscinas públicas.

O tempo de contato entre a água da piscina e o ozônio **deve ser de pelo menos 2 minutos em uma concentração de ozônio de 1 mg O₃/L com injeção antes da filtração e 0,8 mg O₃/L com injeção após a filtração (NSW, 1996).**

Veja as tabelas 9 e 10 da referência NSW (1996).

Table 9: Chemical Requirements for Slipstream Ozonation and Chlorination of a Public Swimming Pool

Pool Type	Chemical Parameters for Pool Type				
	Free Chlorine (mg/L) minimum	Total Chlorine (mg/L) maximum	Combined Chlorine (mg/L) maximum	PH range	Total Alkalinity (mg/L) range
Outdoor	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≤ 26° C	1.5	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≥ 26° C	2.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200

NOTE: Combined chlorine shall also not exceed half the total chlorine concentration.

Table 10: Chemical Requirements for Mainstream Ozonation and Chlorination of Public Swimming Pools

Pool Type	Chemical Parameters for Pool Type				
	Free Chlorine (mg/L) minimum	Total Chlorine (mg/L) maximum	Combined Chlorine (mg/L) maximum	pH range	Total Alkalinity (mg/L) range
Outdoor	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≤ 26° C	1.0	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200
Indoor - temperature ≥ 26° C	1.5	10.0	1.0	7.2 - 7.8	80 - 200

Fonte: NSW, 1996.



Aquatic Consulting Services

1220 Rosecrans Street #915 • San Diego • California • 92106

Pool Tip #54: Ozone Generators

The goal of contact chamber sizing is to achieve enough contact time between the ozone produced and water in the side stream to allow at least 4 minutes of retention of the side stream flow in a contact chamber, tower, or vessel, and an ozone dose of 1.6 ppm in the side stream when ozone is the primary oxidant. CT values of at least 1.6 are achieved when the concentration of ozone in milligrams per liter equals 0.4 for a time of 4 minutes. Flowrate in gallons per minute is multiplied by 4 minutes to determine the minimum size of the contact vessel in gallons.

Fonte: 2006.

O objetivo do dimensionamento da câmara de contato é alcançar tempo de contato suficiente entre o ozônio produzido e a água na corrente lateral para permitir pelo menos 4 minutos de retenção do fluxo lateral em uma câmara de contato, torre ou vaso, e uma dose de ozônio de 1,6 ppm na corrente lateral quando o ozônio é o oxidante primário. Valores CT de pelo menos 1,6 são alcançados quando a concentração de ozônio em miligramas por litro é igual a 0,4 por um tempo de 4 minutos. A vazão em galões por minuto é multiplicada por 4 minutos para determinar o tamanho mínimo do vaso de contato em galões.

RAMBOLL

watersafe.dk
integrated water technologies

"New techniques for treatment of water in Danish swimming pools
with focus on electrochemical oxidation and disinfection"
Master thesis, spring 2007, Lars Bennedsen & Jens Muff



Table 11: Recommended ozone concentrations for treatment of swimming pool water as a function of temperature.

Temperature	Ozone feed
≤ 28°C	0.8 g O_3/m^3
>28 °C, ≤ 32 °C	1.0 g O_3/m^3
>32 °C, ≤ 35 °C	1.2 g O_3/m^3
>35 °C	1.5 g O_3/m^3

Source: [DIN 19643, 1997]

Fonte: DIN (1997) apud MUFF, BENNEDSEN, 2007.

DIN 19643, 1997, recommends a contact time of 3-15 min and a sufficient concentration of free chlorine of 0.2-0.5 mg/l. It is also recommended to use an ozone generator, which produces more than 20 g O_3/m^3 in order to obtain an acceptable efficiency of the absorption process.

DIN 19643, 1997, recomenda um tempo de contato de 3-15 min e uma concentração de cloro livre de 0,2-0,5 mg/L. Também é recomendado usar um ozônio gerador, que produz mais de 20 g O_3/m^3 para obter um aceitável eficiência do processo de absorção.

The screenshot shows a website for 'swimming pool water treatment'. The navigation menu includes: Home, Profile, Quality, Products, Segment, Certificates, FAQ, Clients, Gallery, Export Network, Contact, Downloads, Careers. The main content area is titled 'Adopting German & Australian swimming Pool Ozonation technique in India' under an 'Architects Corner' section. The 'Solution' section states: 'As in India we do not have any standards for swimming pool ozonation, we adopted DIN & NSW standards which are specifically drafted for swimming pool ozonation. Key points in swimming pool ozonation are : Turnaround time should be less than or equal to 4 hrs. 1.2 – 1.5 ppm ozone dosing prior to filtration. Coagulation time should be at least 30 sec. prior to filtration. 0.8 – 1.0 ppm ozone dosing post filtration. Ozone contact (reaction) time should be minimum 120 sec. ORP sensor cum controller, interlocked for automatic ozonation operation.'

Fonte: SHAH, 2023.

Solução

Como na Índia não temos nenhum padrão para ozonização de piscinas, adotamos os padrões DIN e NSW que são elaborados especificamente para ozonização de piscinas. Os pontos-chave na ozonização de piscinas são:

O tempo de resposta deve ser menor ou igual a 4 horas.

1,2 – 1,5 ppm de dosagem de ozônio antes da filtração.

O tempo de coagulação deve ser de pelo menos 30 segundos. antes da filtração.

0,8 – 1,0 ppm de dosagem de ozônio pós-filtração.

O TEMPO DE CONTATO COM OZÔNIO (REAÇÃO) DEVE SER DE NO MÍNIMO 120 SEGUNDOS.

Sensor ORP com controlador, intertravado para operação automática de ozonização.

Ozone vs. Chlorine

Posted by Ozone Solutions on 18th Oct 2021

Ozone vs. Chlorine for Water Disinfection

contact time is required for the dissolved ozone to oxidize organic contaminants and disinfect the water. This CT value is assumed to be unitless. To assure a given level of disinfection is obtained, either the ozone concentration can be held constant while the time is varied or vice-versa. For example, a CT value the bottled water industry generally uses is 1.6. This means the dosage rate is 1.6 mg/l minutes. Ozonation can happen at 0.2 ppm for 8 minutes or 0.4 ppm for 4 minutes. Either approach yields a final CT of 1.6.

Fonte: OZONE SOLUTIONS, 2021.

Este tempo de contato é necessário para que o ozônio dissolvido oxide os contaminantes orgânicos e desinfete a água. Este valor de CT é considerado sem unidade. Para garantir que um determinado nível de desinfecção seja obtido, a concentração de ozônio pode ser mantida constante enquanto o tempo é variado ou vice-versa. Por exemplo, um valor CT que a indústria de água engarrafada geralmente usa é 1,6. Isso significa que a taxa de dosagem é de 1,6 mg/l minutos. A ozonização pode acontecer a 0,2 ppm por 8 minutos ou 0,4 ppm por 4 minutos. Qualquer abordagem produz um CT final de 1,6.

1.3.5- OBSERVAÇÃO

É muito importante ressaltar que os **QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO (QUAT)** não são tóxicos e podem ser utilizados no tratamento de águas de piscinas como **ALGICIDAS**.

A indicação do rótulo do produto de Quaternário de Amônio como **SANIFICANTE DE ÁGUAS** informa como dosagem por metro cúbico valores de **20 mL QUAT/m³ em águas consideradas claras** e de **40 mL QUAT/m³ em águas verdes**. Note que apesar de ser afirmado que é um “**sanificante**” a dosagem tem como referência **a presença de algas**, veja imagem “*ipsis litteris*” do rótulo.

DOSAGENS			
Água Transparente		Água verde	
6h ⊖ Tempo de Filtração		6h ⊖ Tempo de Filtração	
ÁGUA TRANSPARENTE		ÁGUA VERDE	
VOLUME	QTD (ml)	VOLUME	QTD (ml)
10.000	200 ml	10.000	400 ml
30.000	600 ml	30.000	1.200 ml
50.000	1.000 ml	50.000	2.000 ml

Levando em consideração a **informação da FISPQ do dito produto indicado como “sanitizante”**, tendo como princípio ativo o quaternário de amônio, **com o teor de matéria ativa de 30 a 36,5%**, podemos fazer alguns cálculos, levando em consideração um teor médio de princípio ativo (33%). O que corresponde, em média, a adição na água da piscina **6.600 mg de quaternário de amônio/m³**.

$$\begin{array}{l}
 330.000 \text{ mg} \dots\dots\dots 1.000 \text{ mL} \\
 X \text{ mg/m}^3 \dots\dots\dots 20 \text{ mL/m}^3
 \end{array}
 \qquad
 X = 6.600 \text{ mg de Quaternário de amônio / m}^3$$

A maioria das empresas da área de tratamento de água de piscina, **não apresentam nas suas FISPQ's o teor de princípio do quaternário de amônio dos seus algicidas**, algumas sequer permitem acesso as suas FISPQ's via o seu site.

Apenas UMA EMPRESA apresenta a informação na sua FISPQ e no **BOLETIM TÉCNICO**, das concentrações de cada um dos constituintes do algicida de forma individual, os documentos dessa empresa serão a nossa referência de cálculo. O teor de quaternário de amônia no algicida de manutenção é de 7,5% e para o algicida de choque é de 15,0%.

A indicação do Quaternário de Amônio como algicida por metro cúbico conforme da FISPQ e Boletim Técnico, **para manutenção**, é de 4 mL/m³, utilizando um produto com teor de matéria ativa de 7,5%, corresponderia a adição na água da piscina de **300 mg de Quaternário de amônio/m³**. No caso de águas verde, para **um choque contra algas**, a indicação do rótulo é 6 mL/m³, utilizando um produto com teor de matéria ativa de 15%, o que corresponderia a **900 mg de Quaternário de amônio/m³**.

Concentração de Quaternário de amônio de 7,5% → 75.000 mg QUAT/L

$$\begin{array}{l}
 75.000 \text{ mg QUAT/L} \dots\dots\dots 1.000 \text{ mL} \\
 X \text{ mg QUAT/m}^3 \dots\dots\dots 4 \text{ mL/m}^3 \rightarrow X = 300 \text{ mg QUAT/m}^3
 \end{array}$$

Concentração de Quaternário de amônio de 15% → 75.000 mg QUAT/L

$$\begin{array}{l}
 150.000 \text{ mg QUAT/L} \dots\dots\dots 1.000 \text{ mL} \\
 X \text{ mg QUAT/m}^3 \dots\dots\dots 6 \text{ mL/m}^3 \rightarrow X = 900 \text{ mg QUAT/m}^3
 \end{array}$$

Outra empresa, a indicação do Quaternário de Amônio como algicida por metro cúbico conforme a FISPQ, **para manutenção** é de 4mL/m³, utilizando um produto com teor de matéria ativa de 6%, o que corresponde a **240 mg de QUAT/m³**. No caso de águas verde, para **um choque contra algas**, a indicação do rótulo é 6 mL/m³, utilizando um produto com teor de matéria ativa de 12%, o que corresponde a **720 mg de QUAT/m³**.

Se compararmos a quantidade indicada para ser adicionada na água da piscina por m³ para “**ÁGUAS DENOMINADAS CLARAS**” como “**sanificante**”, nota-se que, a quantidade de Quaternário de Amônio utilizada **para a desinfecção** é em média de **22 a 27 vezes maior** que a **quantidade indicada como algicida** ($6.600 / 300 = 22$ // $6.600 / 240 = 27,5$).

Esse valor médio de **6.600 mg Quaternário de amônio/m³** é considerado **um fornecedor de nitrogênio ao meio aquoso**, é somado ao **nitrogênio originado dos produtos farmacêuticos contendo aminas terciárias ou outras aminas quaternárias** e dos **componentes de produtos de higiene pessoal**, todo esse nitrogênio aumenta a probabilidade de se tornar precursor da formação de **NDMA (N-nitrosodimetilamina)**.

Logo, NÃO EXISTE NENHUMA RESTRIÇÃO DE USO de quaternários de amônio como ALGICIDA, desde que o processo de desinfecção com derivados clorados alcance o “break-point”.

1.3.5.1- A eliminação pelo ozônio dos componentes nitrogenados das águas de piscinas

A pesquisa de WOJTOWICZ (2001) derruba mais uma afirmação do marketing relativo a utilização de ozônio com relação a oxidação de amônia, monocloramina e uréia, comprovando que o **CRL ou BRL é mais eficiente na oxidação desses compostos que o próprio ozônio**, em função de exigir **uma concentração e tempo de contato MUITO alto**.

Use of Ozone in the Treatment of Swimming Pools and Spas

John A. Wojtowicz
Chemeon

Journal of the Swimming Pool and Spa Industry
Volume 4, Number 1, pages 41-53
Copyright © 2001 by JSPSI

Despite its high oxidation potential, ozone reacts very slowly with bather contaminants such as ammonia, monochloramine, urea (the main contaminant), and creatinine, even at high ozone and contaminant concentrations. Both chlorine and bromine are more effective than ozone in oxidation of these contaminants. The very low ozone concentrations produced by UV ozonators makes them even less effective than CD ozonators in oxidation of bather contaminants.

APESAR DO SEU ELEVADO POTENCIAL DE OXIDAÇÃO, O OZÔNIO REAGE MUITO LENTAMENTE COM CONTAMINANTES DE BANHISTAS, como amônia, monocloramina, uréia (o principal contaminante), e creatinina, mesmo com níveis elevados de ozônio e concentrações de contaminantes. CLORO E BROMO SÃO MAIS EFICAZES QUE O OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DESSES CONTAMINANTES.
As concentrações muito baixas de ozono produzidos por ozonizadores + UV torna-os ainda menos eficazes que os ozonizadores CD (Corona Discharge) na oxidação de contaminantes do banhista.

Segundo WOJTOWICZ (2001) a aprovação NSF – ozonizadores + UV com classificações até 1 grama por hora de ozônio foram testados pela NSF e exigem o uso de bromadores certificados pela NSF ou cloradores que fornecem 4 ppm de bromo ou **2 ppm CRL** [NSF (1985) apud WOJTOWICZ, 2001]. Ozonizadores CD (Corona Discharge) de produção ainda maior estão sujeitos a esta exigência (WOJTOWICZ, 2001). **O valor de 2 mg**

CRL/L (2 g CRL/m³) é o mínimo exigido quando se utiliza o processo de ozonização em águas de piscinas.

Os dados da Tabela 11 mostram que as concentrações de ozônio exigidas para oxidar os componentes nitrogenados **varia de 11,4 a 14,5 mg O₃/L (11,4 a 14,5 g O₃/m³)** e o tempo de contato necessário **varia de 13 a 72 minutos**. Esses fatores **inviabilizam a oxidação de material nitrogenado na rede hidráulica das estruturas aquáticas**, em função **do tempo de contato exigido com relação ao comprimento da rede hidráulica**.

Tabela 11 – Reação do Ozônio com Contaminantes Banhistas (pH 7,5, Temp. 25°C).

Substrato	Conc. ppm	Ozônio (CD - generated ozone) ppm	Tempo de reação minutos	Δmol O ₃ /mol substrato	
				Calculado	Encontrado
Amônia	0,52	11,4	55	0,2	0,3
Uréia	26,9	12,4	58	0,03	0,01
Glicina	6,7	13,8	13	3,2 ^A	2,9
Creatinina	10,1	14,5	72	1,6 ^B	0,3

A) Para oxidação em CO₂, NH₃ e H₂O.

B) O valor é provavelmente superior ao teórico, uma vez que a concentração real de creatinina livre não foi levado em consideração devido à falta de dados sobre a constante de dissociação da forma protonada da creatinina.

Fonte: WOJTOWICZ (1989a) apud WOJTOWICZ, 2001.

A formação das cloraminas e sua eliminação corresponde a reações dos compostos nitrogenados com o HClO (ácido hipocloroso) em função do seu potencial de oxirredução (POR) de 1,48 mV, que é maior que o POR das cloraminas.

O ácido hipocloroso é uma forma oxidante, enquanto o hipoclorito não é um oxidante forte. As espécies de isocianuratos clorados apresentam pouca potência de oxidação. Veja no Quadro 49 o potencial de oxidação de algumas substâncias/espécies.

QUADRO 49- Potencial de redução (E°) de algumas substâncias/espécies.

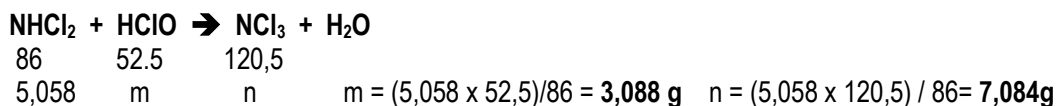
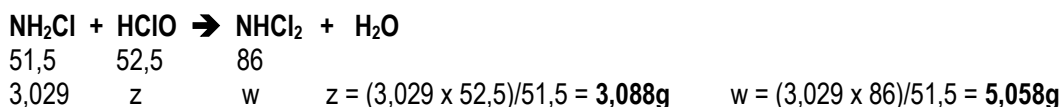
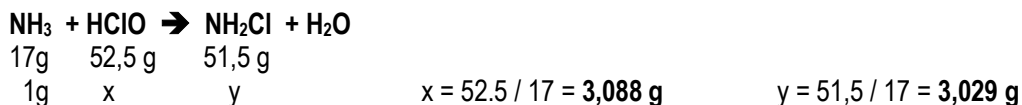
Substância/espécies	Potencial de redução(E°, v)
Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1,360
ClO ⁻ (aq) + 2e ⁻ + H ₂ O(l) → Cl ⁻ (aq) + 2OH ⁻ (aq)	+0,90
2ClO ⁻ (aq) + 2e ⁻ + 2H ₂ O(l) → Cl ₂ (g) + 4OH ⁻ (aq)	+0,42
HClO(aq) + H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cl ⁻ (aq) + H ₂ O(l)	+1,48
2HClO(aq) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cl ₂ (g) + 2H ₂ O(l)	+1,67
NH ₂ Cl(aq) + H ₂ O(l) + 2e ⁻ → Cl ⁻ (aq) + NH ₃ (g) + OH ⁻ (g)	+0,75
NHCl ₂ (aq) + 3H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+0,79
NH ₂ Cl(aq) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cl ⁻ (aq) + NH ₄ ⁺ (aq)	+1,40
NHCl ₂ (aq) + 3H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq) + NH ₄ ⁺ (aq)	+1,34

OBS.: Agente oxidante é a espécie que é reduzida durante o processo.

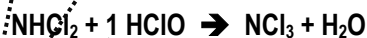
Agente redutor é a espécie que é oxidada durante o processo.

Fonte: Adaptado COPELAND, LYTLE, 2014; Adaptado OREGONSTATE, 2018, Adaptado TCHOBANOGLIOUS, BURTON, STENSEL, 2003; Adaptado DIBERNADO, DANTAS, 2005; Adaptado MACEDO, 2016, 2019.

As equações a seguir apresentam quantitativamente o consumo de HClO necessário para oxidar 1g de NH₃, o que gera a formação de tricloramina (NCl₃), e a oxidação da dicloramina (MACEDO, 2007, 2009, 2016, 2019)

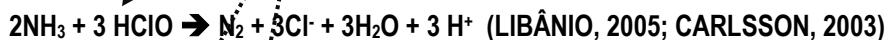


As mesmas reações químicas, onde HClO (ácido hipocloroso) reage com a amônia e posteriormente com as cloraminas, são apresentadas em diversas publicações e artigos científicos [BLATCHLEY, CHENG (2010), JOLLEY, BRUNGS, COTRUVUO, et al. (1983) apud SOLTERMANN, 2015; JOLLEY, CARPENTER, 1982; LENZI, FAVERO, LUCHESE, 2009; DIBERNARDO, DANTAS, 2005; MAIERÁ, 2021; SKIBINSKI, 2017; CARLSSON, 2003; BROOKS, 1999].



A monocloramina, que é razoavelmente estável diante o excesso de amônia, pode ser decomposta na presença de excesso de ácido hipocloroso, conforme a reação seguinte, quando o pH estiver na faixa de 7 a 9 (DIBERNADO, DANTAS, 2005).

Quando se aumenta a concentração de HClO (ácido hipocloroso) a amônia e dicloramina reagem formando principalmente o gás nitrogênio (N₂) e Cloreto (Cl⁻) e a reação do HClO não alcança a oxidação da dicloramina (NH₂Cl) e ocorre formação da tricloramina. A tricloramina (NCl₃) é a mais volátil, moderadamente solúvel, exerce alta pressão de vapor, e é facilmente liberada no ar. Esses fatores juntos resultam em NCl₃ sendo facilmente removido da água. Isto é considerado irritante para os olhos e para a parte superior via aérea (WHO, 2006; JACOBS, SPAAN, VAN ROOY, 2007; BROOKS, 1999).



Logo, pode-se concluir que não existe a oxidação da tricloramina (NCl₃) pelo ácido hipocloroso (HClO) em função da volatilidade da tricloramina, na realidade o aumento da concentração de HClO leva ao processo de oxidação da dicloramina não permitindo a formação da tricloramina.

As duas publicações a seguir, confirmam que a reação do ozônio com as cloraminas, em qualquer pH, leva a formação de NO₃⁻ (nitrato) e Cl⁻ (cloreto) ressaltando

que a segunda publicação é do periódico “Ozone: Science & Engineering /The Journal of the International Ozone Association (IOA)”.

A Portaria 888/2021 indica o VMP para nitrato em 10 mg N₂/L. Se sua concentração estiver acima de 10 mg/L, a principal preocupação de saúde em relação ao nitrato e nitrito é a formação de metahemoglobinemia, a chamada “síndrome do bebê azul”. O nitrato é reduzido a nitrito no estômago de lactentes, e o nitrito é capaz de oxidar a hemoglobina (Hb) para metemoglobina (metHb), que é incapaz de transportar oxigênio ao redor do corpo.

Outro caso é a combinação do nitrito com aminas e amidas levando a formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas respectivamente. Tal processo pode realizar-se especialmente em meio ácido do suco gástrico, fazendo com que a ingestão de nitrato esteja associada a cânceres gastrointestinais [DAROLT (2001) apud MORAIS JÚNIOR, 2018]. [COSTA, KEMPKA, SKORONSKI (2016), LI, PAN, ZHANG, et al. (2015), MELO NETO, SANTOS, LEITE, et al. (2013), SHRIMALI, SINGH (2001) apud MORAIS JÚNIOR, 2018].

Logo, com base nessas informações a **ozonização que elimina “os desconfortos do cloro”, “elimina rinite e problemas alérgicos”, MAS, adiciona o NO₃⁻ (nitrato)** nas águas das piscinas, com base em publicação na referência com maior credibilidade “*Science & Engineering /The Journal of the International Ozone Association (IOA)*”.

É a “**combinação perfeita**” a utilização dos produtos clorados concomitantemente com o ozônio. MAS, são indicados valores superiores a **2 ppm CRL** [NSF (1985) apud WOJTOWICZ, 2001], dessa forma **se alcança o break-point e as cloraminas não chegam ao ozonizador**, evitando a formação de NO₃⁻ (nitrato) nas águas das piscinas que foram ozonizadas, enquanto a oxidação de cloraminas **por HClO, com dosagem correta, leva a formação de N₂ e Cl⁻**.

Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Reaction products and kinetics

Abstract

Ozone reacts with free aqueous chlorine when present as hypochlorite ion (OCl⁻) with a second order rate constant of $120 \pm 15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 20°C. About 77% of the chlorine reacts to produce Cl⁻ and 23% is oxidized to ClO₂⁻. No ClO₄⁻ is formed. Conversion of chlorine to monochloramine reduces the ozone reaction rate to $26 \pm 4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. independent of pH, NH₂Cl is transformed quantitatively to NO₃⁻ and Cl⁻ by O₃. Rate data for other chloramines are also presented. The direct reaction of ozone with chlorine accounts for a significant amount of the chlorine and ozone demand found when the two oxidants are used in combination under water works conditions.

Water Research

Volume 17, Issue 10, 1983, Pages 1397-1402

Fonte: HAAG, HOIGNÉ, 1983a.

O ozônio reage com o cloro aquoso livre quando presente como ion hipoclorito (OCl⁻) com uma constante de taxa de segunda ordem de $120 \pm 15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 20°C. Cerca de 77% do cloro reage para produzir Cl⁻ e 23% é oxidado a ClO₂⁻. Nenhum ClO₄⁻ é formado. A conversão de cloro em monocloração reduz a taxa de reação do ozônio para $26 \pm 4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, **INDEPENDENTE DO pH, o NH₂Cl É TRANSFORMADO QUANTITATIVAMENTE EM NO₃⁻ e Cl⁻ PELO O₃**. Dados de taxas para outras cloraminas também são apresentados. A reação direta do ozônio com o cloro é responsável por uma quantidade significativa da demanda de cloro e ozônio encontrada quando os dois oxidantes são usados em combinação em condições de abastecimento de água.

Kinetics and products of the Reactions of Ozone with Various forms of Chlorine and Bromine in Water

W. R. Haag & J. Hoigné

Ozone: Science & Engineering >

The Journal of the International Ozone Association
Volume 6, 1984 - Issue 2

Abstract

Ozone reacts with various halogen compounds (chlorine, chloramines, bromine, and bromide) which may be present in water. Chlorine produces Cl^- and ClO_3^- ; chloramines produce NO_3^- and Cl^- . Bromide produces bromine, which acts as a secondary disinfectant, but can generate haloforms and interfere in O_3 determinations. Bromine partly regenerates Br causing a catalytic destruction of O_3 . The kinetics of these reactions are described and interpreted with respect to their importance in water treatment.

Fonte: HAAG, HOIGNÉ, 1984.

O ozônio reage com vários compostos halogênicos (cloro, cloraminas, bromo e brometo) que podem estar presentes na água. O cloro produz Cl^- e ClO_3^- ; CLORAMINAS PRODUZEM NO_3^- e Cl^- . O brometo produz bromo, que atua como desinfetante secundário, mas pode gerar haloformios e interferir nas determinações de O_3 . O bromo regenera parcialmente o Br causando uma destruição catalítica do O_3 . A cinética destas reações é descrita e interpretada em relação à sua importância no tratamento de água.

As informações da publicação de HAAG, HOIGNÉ (1984), são confirmadas nas publicações da OMS, “**Guidelines for Safe Recreational-water Environments Final Draft for Consultation - Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments**” (WHO, 2000) e “**Guidelines for safe recreational water environments - Volume 2: Swimming Pools and Similar Environments**” (WHO, 2006), se ressalta que, as cloraminas são oxidadas pelo ozônio (O_3) em cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-) [EICHELSDÖRFER, JANDIK (1979, 1984) apud WHO (2000), apud WHO (2006)].

Guidelines for Safe Recreational-water Environments
Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments

Final Draft for Consultation
August 2000

5-7

86

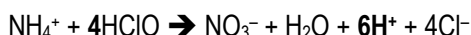
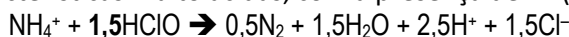
GUIDELINES FOR SAFE RECREATIONAL WATER ENVIRONMENTS

Chloramines are oxidized by ozone into chloride and nitrate (Eichelsdörfer & Jandik, 1979, 1984), and precursors of disinfection by-products are also destroyed,

Fonte: EICHELSDÖRFER, JANDIK (1979, 1984) apud WHO (2000), apud WHO (2006).

As cloraminas são oxidadas pelo ozônio em cloreto e nitrato (Eichelsdörfer & Jandik, 1979, 1984),...

Para formar o NO_3^- a partir da reação com HClO é necessário a presença do íon NH_4^+ e uma alta concentração de HClO , pelo menos 2,7 vezes acima do necessário para formar o N_2 , em meio com características muito ácidas, com a presença de H^+ (CARLSSON, 2003).



Outras publicações confirmam os resultados das pesquisas de HAAG, HOIGNÉ (1983a, 1984) e da pesquisa de WOJTOWICZ (2001).

As reações do ozônio com monocloramina, segundo HAAG, HOIGNÉ (1984) também mostraram que o ozônio oxida lentamente a monocloramina para produzir nitrato e íons cloreto de acordo com a seguinte equação: $\text{NH}_2\text{Cl} + 3\text{O}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + 3\text{O}_2$ (RICE, 1995).

A constante de taxa para o consumo de ozônio foi encontrado foi de $26 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 20°C , enquanto o da perda de NH_2Cl foi de $6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estas taxas são muito mais lentas do que aquelas para a oxidação do íon hipoclorito pelo ozônio. No entanto, no caso de reciclagem de água de spa ou piscina contendo cloro combinado (monocloramina) tratada com ozônio, uma oxidação constante e lenta do cloro combinado pode ser esperada e formará íons cloreto e nitrato. Com base nas constantes de taxa de reação e altas concentrações de ozônio dissolvido na água, a destruição da cloramina ocorrerá pela adição de ozônio gerado mais pela descarga corona do que por UV radiação (RICE, 1995).

Em 2008 o **site Taylor & Francis Online**, vinculado ao periódico **“Ozone: Science & Engineering”** republicou online o artigo referente a pesquisa HAAG, HOIGNÉ (1984).

The screenshot shows the Taylor & Francis Online interface. At the top, the journal title "Ozone: Science & Engineering" is displayed. Below it, the article title "Kinetics and products of the Reactions of Ozone with Various forms of Chlorine and Bromine in Water" is prominently featured. The authors "W. R. Haag & J. Hoigné" and the publication date "Published online: 23 Jul 2008" are listed. A box highlights the online publication date: "PUBLISHED ONLINE: 23 DE JULHO DE 2008". On the left side, statistics are shown: 83 Views, 48 CrossRef citations to date, and 0 Altmetric. Navigation buttons like "Submit an article" and "Journal homepage" are visible.

A pesquisa de MAH, HEACOCK (2014) confirma as afirmações da referência WOJTOWICZ (2001), informação essa que também foi referenciada pela informação de RICE (1995).



Fonte: MAH, HEACOCK, 2014.

Abstract

Conclusion: It was determined that there was no difference between ozone chlorine treated pools and chlorine only treated pools. Environmental Health Officers can suggest other forms of secondary treatment instead of ozone since there is no significant difference compared to chlorine only treated pools in reducing chloramine concentrations. This information is also beneficial for pool operators because they can increase their flow rates for pools that use ozonation or strictly chlorination relative to what they were originally designed for.

Conclusão: **FOI DETERMINADO QUE NÃO HOUVE DIFERENÇA ENTRE PISCINAS TRATADAS COM CLORO E OZÔNIO E PISCINAS TRATADAS APENAS COM CLORO.** Os *Oficiais de Saúde Ambiental* podem sugerir outras formas de tratamento secundário em vez do ozônio, **UMA VEZ QUE NÃO HÁ DIFERENÇA SIGNIFICATIVA EM COMPARAÇÃO COM PISCINAS TRATADAS APENAS COM CLORO NA REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORAMINA.** Esta informação também é benéfica para os operadores de piscinas porque podem aumentar as suas taxas de fluxo para piscinas que utilizam ozonização ou cloração estrita em relação ao que foram originalmente concebidos.

Para comparar a concentração de cloraminas em cada tipo de desinfetante de piscina, foram amostradas duas piscinas diferentes. A piscina desinfetada com cloro e ozônio foi a piscina Killarney em Vancouver na BC (Província canadense de Colúmbia Britânica). Esta piscina tinha um volume de piscina de 180.000 galões americanos (681.373 L) e um volume de hidromassagem de 6.000 galões americanos (22.712 L). **A carga de banhistas era de aproximadamente 1.000 clientes por dia** (K. Hillman, comunicação pessoal, 20 de janeiro de 2014) (MAH, HEACOCK, 2014).

A piscina desinfetada com cloro foi a C.G. Piscina Brown em Burnaby na BC, que tinha um volume de piscina de aproximadamente 167.000 galões americanos (632.163 L) e um volume de hidromassagem de 3.330 galões americanos (12.605 L). A carga de banhistas era de aproximadamente **525 frequentadores por dia** (B. Gillman, comunicação pessoal, 7 de janeiro de 2014) (MAH, HEACOCK, 2014).

Tabela 2. Estatísticas descritivas das concentrações de cloraminas em piscinas e banheiras de hidromassagem desinfetadas com cloro e ozônio-cloro.

Estatística	Piscina desinfetante cloro (mg/L)	Piscina desinfetante Ozônio-Cloro (mg/L)	Piscina de Hidromassagem desinfetante cloro (mg/L)	Piscina de Hidromassagem desinfetante ozônio-cloro (mg/L)
Média	1,47	1,31	2,02	1,89
Modo	1,1	1,4	1,6	1,9
Mediana	1,3	1,3	1,75	1,85
Faixa	3,0	1,7	2,7	1,7
Desvio padrão	0,62	0,33	0,68	0,40

Fonte: MAH, HEACOCK, 2014.

Recommendations

- The results of this study could be used to show that ozone as a secondary treatment does not significantly reduce chloramine concentrations in swimming pools and whirlpools compared to strictly chlorine treated pools. The literature shows that ozone is a strong oxidizing agent and should oxidize chloramines, but based on this project, chloramines were not oxidized sufficiently to reduce chloramine concentrations. Based on these results, pool operators using ozone as a secondary treatment to chlorine should increase the flow rate and turnover rate in their swimming pools and whirlpools to allow more pool water to be treated by ozone.

1. Os resultados deste estudo poderiam ser usados para mostrar que o ozônio como tratamento secundário não reduz significativamente as concentrações de cloramina em piscinas e banheiras de hidromassagem em comparação com piscinas tratadas estritamente com cloro. A literatura mostra que o ozônio é um forte agente oxidante e deveria oxidar as cloraminas, mas com base neste projeto, **as cloraminas não foram oxidadas o suficiente para reduzir as concentrações de cloraminas**. Com base nestes resultados, os operadores de piscinas que utilizam ozônio como tratamento secundário ao cloro devem aumentar o caudal e a taxa de rotação nas suas piscinas e banheiras de hidromassagem para permitir que mais água da piscina seja tratada pelo ozônio.

Fonte: MAH, HEACOCK, 2014.

Conclusion

It was determined that there was no difference in the chloramine concentration between ozone-chlorine treated swimming pools and chlorine only treated swimming pools. Also, there was no difference between ozone-chlorine treated whirlpools and chlorine only treated whirlpools. These results are different than the expected result of ozone-chlorine treated pools having less chloramine levels compared to chlorine only treated pools.

FOI DETERMINADO QUE NÃO HOUVE DIFERENÇA NA CONCENTRAÇÃO DE CLORAMINA ENTRE PISCINAS TRATADAS COM OZÔNIO E CLORO E PISCINAS TRATADAS APENAS COM CLORO. Além disso, **NÃO HOUVE DIFERENÇA ENTRE OS HIDROMASSAGENS TRATADAS COM OZÔNIO E CLORO E AS HIDROMASSAGENS TRATADAS APENAS COM CLORO.** Estes resultados são diferentes do resultado esperado de piscinas tratadas com ozônio e cloro com menos níveis de cloramina em comparação com piscinas tratadas apenas com cloro.

Fonte: MAH, HEACOCK, 2014.

1.3.6- Na opinião do autor desse Review os pontos relevantes sobre a aplicação do ozônio na água da piscina, que devem ser esclarecidos ao consumidor no momento da aquisição do gerador de ozônio:

1. Quanto gera de ozônio o equipamento que está sendo adquirido?

2. O contato do ozônio com as sujeiras da água da piscina se dá na tubulação. Se a tubulação de retorno tiver, **por exemplo**, 6 metros de distância da casa de máquinas até o dispositivo de retorno, qual será a eficácia do ozônio, com base no gerador adquirido?

Se a distância for de 4 metros, ou menor, **o mesmo gerador de ozônio apresentará a mesma eficiência no processo de desinfecção?**

Deve-se levar em consideração a NORMA ABNT 10.339 (ABNT, 2019), que, estabelece a velocidade mínima 3 metros/segundo na linha de retorno, sendo assim, tipicamente, **o contato do ozônio com a água terá apenas alguns segundos, que talvez não seja suficiente para inativação dos organismos.**

3. **Quanto de ozônio é transferido** pelo gerador adquirido para a água de piscina, **por exemplo**, numa temperatura de 20°C?

Se a temperatura ambiente subir e a água da piscina passar para 23°C, a taxa de transferência será a mesma?

O equipamento que está sendo utilizado para geração de ozônio permite essa adequação na concentração de ozônio em função de alteração da temperatura??

O gerador de ozônio vai gerar **SEMPRE** a mesma quantidade de ozônio independente da temperatura??

4. **Quanto do ozônio gerado será perdido** sem ser transferido para a água da piscina?

5. Como o consumidor sabe **se o equipamento está gerando ozônio?**

6. Como o consumidor avalia se o equipamento está **produzindo a quantidade de ozônio correta** para o processo de desinfecção, se a concentração de ozônio está correta, por exemplo, para a temperatura da água?

7. O ozônio é considerado um processo de desinfecção secundário, **POIS NÃO MANTÊM RESIDUAL**. A partir do bocal de retorno da água para o tanque até novamente a entrada da água no sistema de ozonização, **não existe processo de desinfecção pois o ozônio não deixa residual**. A ozonização não garante a qualidade da água dentro do tanque da piscina, pois atua somente dentro da rede hidráulica.

Ozone is not considered a primary disinfectant because no lasting residual can be provided.

Ozônio não é considerado um desinfetante primário porque nenhum resíduo duradouro pode ser fornecido.

Fonte: VICTORIA, 2019.

8- **Qual a substância química considerada desinfetante indicada pelo fabricante do ozonizador para completar o processo de desinfecção?** Sempre deve ser levado em consideração a indicação de manutenção na água da piscina de um ORP no mínimo de 650 mV?

Novamente, o pesquisador RICE (1995), já ressaltava que, **após a ozonização o ORP deveria alcançar a água da piscina entre 750-850 mV**, para em função dos contaminantes presentes, reduzir o valor do ORP quando alcançar a água da piscina, e se manter acima de 650 mV.

9- É condição “*sine qua non*” quando na utilização de ozônio, definir qual o pH da água que o ozônio será aplicado, em função do pH é que se define o que se deseja alcançar com a ozonização (oxidação/desinfecção ou somente oxidação).

10- É condição “*sine qua non*” quando na utilização de ozônio, estabelecer previamente o tempo de contato do ozônio com água da piscina após a ozonização dentro da rede hidráulica, ou seja, definir o comprimento da rede hidráulica de retorno da água da piscina. Esse tempo de contato varia em função da concentração de ozônio e se a piscina é aquecida! Por exemplo, para concentração de 1 mg O₃/L é pelo menos 120 s (2 minutos), em piscinas aquecidas com concentração mínima 1,2 mg O₃/L o tempo de contado varia de 3 a 4 minutos.

Segundo a publicação de LIMA, FELIX, CARDOSO (2021) o manejo do ozônio deve ser realizado por pessoas capacitadas e com condições de segurança, é necessária uma regulamentação para o uso de ozônio, o que não existe atualmente.

Quim. Nova, Vol. 44, No. 9, 1151-1158, 2021

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>

APLICAÇÕES E IMPLICAÇÕES DO OZÔNIO NA INDÚSTRIA, AMBIENTE E SAÚDE

Manoel J. A. Lima^a, Erika P. Felix^a e Arnaldo A. Cardoso^{b,*} 

diversas. Porém, também são o maior indicativo que a manipulação do ozônio requer cuidados especiais para evitar o contato do gás com seres humanos, animais e plantas. A manipulação do ozônio deve ser feita por pessoas bem treinadas e mantidas todas as condições de segurança. Urge a necessidade de uma regulamentação para o uso do ozônio, baseadas não só no objetivo do uso, mas também na segurança individual e coletiva do usuário e da população, assim como ocorreu com elementos radioativos e antibióticos, que embora sejam amplamente utilizados, seus riscos foram minimizados por regulamentações específicas.

SURGE A PERGUNTA: QUAL PORTARIA, RESOLUÇÃO, INSTRUÇÃO TÉCNICA DA ANVISA QUE REGULAMENTA O USO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE PISCINAS?

1.3.7- A relação do processo de desinfecção com derivados clorados (cloração) e formação de NDMA

Esse item é muito importante, pois torna-se nítido que o(s) marqueteiro(s) da(s) empresa(s) que vendem ozonizadores, querem a todo custo vincular uma relação íntima NDMA e CLORAÇÃO, em função dessa tentativa de vincular o NDMA a CLORAÇÃO, **citam/marcam informações NOS TÍTULOS de publicações**, como referência, para induzir principalmente piscineiros, a uma interpretação equivocada, dessa relação íntima, **MAS**, quando o texto é avaliado na íntegra logo descobre-se que existem condições “*sine qua non*” para que ocorra a formação de NDMA no processo de cloração.

Na utilização no processo de desinfecção com derivados clorados, a formação de NDMA ocorre somente na presença de cloraminas e inclusive o monitoramento dos níveis de NDMA é previsto em legislação (BRASIL, 2021) **somente se ocorrer a utilização da cloraminação**. Logo, a forma de evitar a formação de NDMA na água de piscinas é alcançar o break-point, a partir do qual **não existe a presença de cloraminas na água da piscina**.

É importante ressaltar que, **a desinfecção da água com derivados clorados** também pode levar à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), **desde que a água contenha dimetilamina** e a concentração da N-nitrosodimetilamina (NDMA) está intimamente relacionada à concentração de **cloro, ÍONS AMÔNIA E DIMETILAMINA** (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2005). Não se esquecendo da necessidade de oxigênio para compor a estrutura química da N-nitrosodimetilamina (NDMA).

Os pesquisadores ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008), ZIMMERMANN, WITTENWILER, HOLLENDER (2011) apud SPAHR, CIRPKA, VON GUNTEN, HOFSTETTER (2017) ressaltam que a N-Nitrosodimetilamina (NDMA) e outras N-nitrosaminas **são potentes cancerígenos** que podem ser formados como subprodutos da desinfecção (DBPs) **durante a cloração, cloraminação e ozonização** de água potável e águas residuais.

A referência MUSTAPHA, TIJANI, NDAMITSO, et al. (2021) o mecanismo modificado de formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), sendo necessário a presença da monocloramina e da dimetil amina. Em função dessa condição, a **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) ressalta que o monitoramento será **obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**.

A referência WHO (2017) considera a época, que a NDMA “recentemente” foi identificado como um **subproduto da desinfecção da cloraminação** (pela reação de monocloramina com dimetilamina, um componente onipresente das águas afetadas por descargas de águas residuais) e, **em certa medida, cloração**. O NDMA também pode ser formado como um subproduto do tratamento de troca aniônica da água. A **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) ressalta que o monitoramento será **obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**.

O NDMA tem sido principalmente encontrado em água potável clorada, onde o nitrogênio na forma de **monocloramina (NH₂Cl)** é **incorporado na estrutura do subproduto NDMA** formado [CHOI, VALENTINE (2002) apud RICHARDSON, 2005]. A cloração também pode formar NDMA quando há precursores de nitrogênio presentes (por exemplo, amônia natural na fonte de água ou coagulantes contendo nitrogênio, **como quaternários de**

amônio, usados no processo de tratamento de água) (MITCH, SHARP, TRUSSELL, et al. (2003); WILCZAK, ASSADI-RAD, LAI, et al. (2003) apud RICHARDSON, 2005].

O NDMA é um subproduto não intencional da cloração de águas residuais e água potável em estações de tratamento que utilizam **CLORAMINAS** (amônia cloração) para desinfecção [BRADLEY, CARR, BAIRD, CHAPPELLE (2005), MITCH, GERECKE, SEDLAK (2003) apud USEPA, 2014; KANAN, 2010; WHO, 2017]. A pesquisa de RUSSELL, BLUTE, VIA, et al. (2012) confirma que o NDMA foi detectado principalmente em sistemas que **usam cloraminas (amônia cloração)**.

Segundo a publicação de WALSE, MITCH (2008) “*Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools*”, ressalta que, o subproduto da desinfecção a N-nitrosodialquilamina (nitrosamina) altamente cancerígena foi quantificada em piscinas cloradas, banheiras de hidromassagem e aquários. A **N-Nitrosodimetilamina** é a nitrosamina mais abundante que foi detectada. A publicação mostrou diferenças claras de concentração entre os tipos de piscina, com concentrações de nitrosaminas em piscinas cobertas e banheiras de hidromassagem superiores às de piscinas externas, em até 500 vezes a concentração de água potável de 0,7 ng/L (0,00007 µg/L), que é associada a um risco de câncer de um em um milhão ao longo da vida, em função da **carga de precursor de nitrito**. A N-nitrosodimetilamina aponta para uma competição entre a **nitração e a nitrosação de aminas em águas recreativas cloradas** (WALSE, MITCH, 2008).

Conforme pesquisa de RICHARDSON (2005) os estudos laboratoriais controlados foram realizados com **quaternário de amônio**, reagindo o **cloreto de polidialildimetilamônio**, ou poliquatérnio-6, que é um homopolímero do cloreto de dialildimetilamônio ou **cloreto dialildimetilamônio polímero (DADMAC)** com cloro e cloraminas em água pura; estudos de planta piloto foram realizados usando o polímero DADMAC que utilizou **cloro, cloraminas e ozônio** e suas combinações e tratamento de água potável em grande escala nas plantas usando DADMAC, a desinfecção com cloro/cloramina e ozônio foram investigadas. Resultados mostraram que **a cloramina** era necessária para formar níveis significativos de NDMA com DADMAC; níveis muito mais baixos foram observados com cloro livre. Os níveis de NDMA observados fortemente dependiam da quantidade de DADMAC utilizada, **a concentração de NDMA no sistema de distribuição diminuiu com a redução das doses de DADMAC**. A duração do tempo de contato do cloro livre antes adição de amônia (para formar cloraminas) também foi um componente importante - o cloro livre com o tempo de contato de 1-4 horas antes da adição de amônia resultou em níveis de NDMA muito mais baixos (RICHARDSON, 2005).

A seguir apresentamos exemplos de publicações que **os títulos foram utilizados para vincular a formação de NDMA com a cloração**, por representante(s) do marketing da empresa(s).

Mas, nos parece que **os responsáveis não leram as publicações**, pois claramente seu conteúdo e/ou título, transforma a afirmação do(s) indivíduo(s) da **relação da NDMA com a cloração**, em mais uma **FAKE-QUÍMICA**.

Todas as publicações indicadas em seus textos mostram de forma clara que, para **formação de NDMA na cloração é necessário a presença de cloraminas**, logicamente, nenhum dos tratamentos alcançou o break-point.

O título em português é tudo que o(s) marqueteiro(s) desejam: “***Carcinógenos de nitrosamina também nadam em piscinas cloradas***”, **para vincular** a formação de NDMA a cloração. Mas, ao ler o abstract na íntegra, encontra-se a informação correta e completa, que, a temperatura, o enclausuramento, **A CARGA DE PRECURSORES DE AMINA e nitrito e O USO DE ESQUEMAS DE DESINFECÇÃO COM DOSES REDUZIDAS DE CLORO** contribuíram para uma variabilidade estatisticamente significativa na ocorrência de NDMA.

Novamente, em resumo, **para formar NDMA com a cloração basta adicionar pouca dosagem do derivado clorado**, formando cloramina e não se deve alcançar o break-point. **Se alcançar o break-point NÃO TEM CLORAMINAS, logo NÃO FORMA NDMA.**

The screenshot shows the article page for "Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools" by Spencer S. Walse and William A. Mitch. The page includes navigation links (RETURN TO ISSUE, < PREV, ARTICLE, NEXT >), a citation box, author information, and metrics (Article Views: 1533, Altmetric: 1, Citations: 101). The abstract text is highlighted in the image.

Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools
Spencer S. Walse and William A. Mitch*

View Author Information ▾

© Cite this: *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 4, 1032–1037
Publication Date: January 16, 2008 ▾
<https://doi.org/10.1021/es702301p>
Copyright © 2008 American Chemical Society
RIGHTS & PERMISSIONS

Article Views: 1533 | Altmetric: 1 | Citations: 101
LEARN ABOUT THESE METRICS

Share | Add to | Export

Read Online | PDF (193 KB) | Supporting Info (1) » | SUBJECTS: Amines, Anions, ▾

Abstract

Highly carcinogenic *N*-nitrosodialkylamine (nitrosamine) disinfection byproducts were quantified in chlorinated swimming pools, hot tubs, and aquaria. *N*-Nitrosodimethylamine, the most abundant nitrosamine detected, was measured in swimming pools and hot tubs at levels up to 500-fold greater than the drinking water concentration of 0.7 ng/L associated with a one in one million lifetime cancer risk. **Temperature, enclosure, amine and nitrite precursor loading, and the use of disinfection schemes with reduced chlorine doses contributed to statistically significant variability in its occurrence.** *N*-Nitrosodibutylamine and *N*-nitrosopiperidine were also detected but together represented <5% of the total analyte distribution. The presence of *N*-nitrosodimethylamine at levels comparable to *N*-nitrosodimethylamine points to a competition between the nitration and nitrosation of amines in chlorinated recreational waters. Since nitrosamines can cause bladder cancer, the significance of our measurements needs clarification with respect to recent epidemiological results that are suggestive of a link between swimming in chlorinated pools and bladder cancer.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es702301p>

Fonte: WALSE, MITCH, 2008.

...Temperature, enclosure, amine and nitrite precursor loading, and the use of disinfection schemes with reduced chlorine doses contributed to statistically significant variability in its occurrence...

*...A temperatura, o enclausuramento, **A CARGA DE PRECURSORES DE AMINA e nitrito e O USO DE ESQUEMAS DE DESINFECÇÃO COM DOSES REDUZIDAS DE CLORO** contribuíram para uma **VARIABILIDADE ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA EM SUA OCORRÊNCIA**...*

O título da referência a seguir também é utilizado por Marqueteiro(s) para indicar a relação NDMA com a cloração.

Nesse caso, o próprio título **“Formação aprimorada de N-nitrosamina na água da piscina por irradiação UV de AMINAS SECUNDÁRIAS CLORADAS NA PRESENÇA DE MONOCLORAMINA”**, ou seja, **indica que existe a presença de cloraminas** na água da piscina, logicamente, **não se alcançou o break-point**, se comprova que para formação de NDMA pela cloração é necessária a presença de cloraminas. No **ABSTRACT** se ressalta que, **DIMETILAMINA CLORADA (CDMA) e MONOCLORAMINA, DOIS PRECURSORES DE NDMA PRESENTES NA ÁGUA DA PISCINA.**

> Water Res. 2013 Jan 1;47(1):79-90. doi: 10.1016/j.watres.2012.09.034. Epub 2012 Sep 26.

Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine

Fabian Soltermann¹, Minju Lee, Silvio Canonica, Urs von Gunten

Affiliations

PMID: 23098367 DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.034

Abstract

N-Nitrosamines, in particular N-nitrosodimethylamine (NDMA), are carcinogens, which occur as chlorine disinfection by-products (DBPs) in swimming pools and hot tubs. UV treatment is a commonly used technique in swimming pools for disinfection and DBP attenuation. UV irradiation is known to efficiently degrade N-nitrosamines. However, UV irradiation (at $\lambda = 254$ nm) of chlorinated dimethylamine (CDMA) and monochloramine, two NDMA precursors present in swimming pool water, resulted in a substantial UV-induced NDMA formation (~1-2% molar yield based on initial CDMA concentration) simultaneously to NDMA photolysis. Maximum NDMA concentrations were found at UV doses in the range used for advanced oxidation (350-850 mJ cm⁻²)). Very similar behaviour was found for other chlorinated secondary amines, namely diethylamine and morpholine. Effectiveness of UV irradiation for N-nitrosamine abatement depends on initial N-nitrosamine and precursor concentrations and the applied UV dose. N-Nitrosamine formation is hypothesized to occur via the reaction of nitric oxide or peroxyxynitrite with the secondary aminyl radical, which are products from the photolysis of monochloramine and chlorinated secondary amines, respectively. Experiments with pool water showed that similar trends were observed under pool water conditions. UV treatment (UV dose: ~360 mJ cm⁻²) slightly increased NDMA concentration in pool water instead of the anticipated 50% abatement in the absence of NDMA precursors.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23098367/>

Fonte: SOLTERMANN, LEE, CANONICA, VON GUNTEN, 2013.

*However, UV irradiation (at $\lambda = 254$ nm) of **CHLORINATED DIMETHYLAMINE (CDMA) AND MONOCHLORAMINE, TWO NDMA PRECURSORS PRESENT IN SWIMMING POOL WATER**, resulted in a substantial UV-induced NDMA formation (~1-2% molar yield based on initial CDMA concentration) simultaneously to NDMA photolysis.*

No entanto, a irradiação UV (em $\lambda = 254$ nm) de **DIMETILAMINA CLORADA (CDMA) E MONOCLORAMINA, DOIS PRECURSORES DE NDMA PRESENTES NA ÁGUA DA PISCINA**, resultou em uma formação substancial de NDMA induzida por UV (~ 1-2% de rendimento molar com base na concentração inicial de CDMA) simultaneamente à fotólise de NDMA.

Outra publicação utilizada para induzir **a relação NDMA com CLORAÇÃO** é a reportagem de **09/08/2021** apresentada no G1 (2021) com o título “*Pesquisa da UNICAMP revela substâncias prejudiciais à saúde na água da região de Campinas*” (G1, 2021), mas, em nenhum momento cita que o nível encontrado de NDMA estava abaixo do valor preconizado pela legislação pertinente, **publicada 04/05/2021, 3 meses antes da reportagem.**

A **Portaria GM/MS nº 888 (04/05/2021)** o valor VMP é de **0,0001 mg/L** ($0,1 \mu\text{g/L} = 100 \text{ ng/L}$) (BRASIL, 2021). Também a reportagem em sua narrativa e não esclarece qual os motivos da formação de NDMA.

A reportagem tem como referência os resultados de uma dissertação defendida junto a UNICAMP em 2019 por VIZIOLI (2019), a seguir apresentamos os resultados obtidos pela referida pesquisa.

VIZIOLI, B. C. *Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de nitrosaminas em água de abastecimento público: estudo de caso na Região Metropolitana de Campinas*. Campinas. 114p. Dissertação [Mestrado em Química Analítica] – Universidade Estadual de Campinas. 2019.

No item 1.3.1 da referência VIZIOLI (2019) **já indica a autora que a cloramina ainda é o principal contribuinte para a formação da nitrosamina**, ressaltando duas referências bibliográficas internacionais para embasar a afirmação.

1.3.1 Formação e ocorrência de nitrosaminas em água tratada

As nitrosaminas podem adentrar o sistema de água tratada principalmente através da reação não intencional com desinfetantes. Inicialmente, sua formação era associada estritamente ao uso de cloraminas como desinfetantes. Estudos subsequentes comprovaram sua formação com outros desinfetantes como cloro, dióxido de cloro e ozônio, muito embora a cloramina ainda seja o principal contribuinte para a formação destes compostos.^{41 42}

41. ZHAO, Y. Y.; BOYD, J. M.; WOODBECK, M.; ANDREWS, R. C.; QIN, F.; HRUDEY, S. E.; LI, X. F. Formation of N-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters. **Environmental Science & Technology**. v.42. n.13. pp.4857–4862. 2008.

42. KRASNER, S. W.; MITCH, W. A.; MCCURRY, D. L.; HANIGAN, D.; WESTERHOFF, P. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review. **Water Research**. v.47. pp.4433–4450. 2013.

Fonte: VIZIOLI, 2019.

A Tabela 27 apresenta a concentração de nitrosaminas (ng.L^{-1}) para amostragem do estudo de caso realizado em 13 cidades da Região Metropolitana de Campinas e fica muito claro que os valores encontrados estão abaixo da determinação legal, a **Portaria GM/MS nº 888 (4/05/2021)** o valor VMP é também de **0,0001 mg/L** ($0,1 \mu\text{g/L} = 100 \text{ ng/L}$) (BRASIL,

2021). Os resultados mostram valor **Mínimo** (8,7 ng.L⁻¹), **Médio** (31,0 ng.L⁻¹) e **Máximo** (67,3 ng.L⁻¹) para NDMA (VIZIOLI, 2019).


Cidade	NDMA
Americana	27
Campinas 3 e 4	62
Campinas Capivari	67
Campinas 1 e 2	33
Cosmópolis	19
Hortolândia	33
Indaiatuba	<LD
Itatiba	15
Jaguariúna	46
Monte Mor	17
Paulínia	28
S. Bárbara D'Oeste	<LD
Sumaré	23
Valinhos	24
Vinhedo	8

Tabela 27. Concentração de nitrosaminas (ng.L⁻¹) para amostragem do estudo de caso realizado em 13 cidades da Região Metropolitana de Campinas.

Fonte: Adaptado VIZIOLI, 2019.

Outra publicação que será usada sem nenhuma dúvida, pelos marqueteiros para relacionar **NDMA com CLORAÇÃO** é **“Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools”** (Carcinógenos de nitrosamina também nadam em piscinas cloradas) publicado por KELLY (2010). Novamente, existe no texto a informação, **pode ser formada NDMA quando o nitrogênio orgânico reage com cloraminas**, que são comumente usadas para tratamento de água, mas no caso de piscinas, **são tipicamente formados quando o cloro livre reage com substâncias orgânicas, como urina e suor**, na presença de nitrito. Em resumo, quando não se alcança o chamado break-point.

NITROSAMINE CARCINOGENS ALSO SWIM IN CHLORINATED POOLS



02/25/2010
 Departments: Chemical and Environmental Engineering

They can be formed when organic nitrogen reacts with chloramines, which are commonly used for water treatment, but in the case of swimming pools, are typically formed when free chlorine reacts with organic substances, such as urine and sweat in the presence of nitrite.

Fonte: KELLY, 2010.

ELES PODEM SER FORMADOS QUANDO O NITROGÊNIO ORGÂNICO REAGE COM CLORAMINAS, que são comumente usadas para tratamento de água, mas **NO CASO DE PISCINAS, SÃO TIPICAMENTE FORMADOS QUANDO O CLORO LIVRE REAGE COM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS, COMO URINA E SUOR**, na presença de nitrito.

Essa publicação também tem título atraente aos marqueteiros, “**O perigo da piscina: Nitrosamina Carcinógenos**”, não tenho dúvidas, que será usada para relacionar NDMA com CLORAÇÃO e induzir pessoas a uma interpretação equivocada, esquecendo de informar/citar a condição “*sine qua non*” para que ocorra a formação de NDMA no processo de cloração, que é presença de cloraminas, que existem quando não se alcança o break-point.



Fonte: MULLER, 2010.

<https://www.yalescientific.org/2010/10/the-danger-of-the-swimming-pool-nitrosamine-carcinogens/>

*Usando esses dados, Mitch propôs dois caminhos para a formação de NDMA a partir da dimetilamina, um composto encontrado na urina e no suor. Ele observou que a dimetilamina é removida da água potável durante o tratamento, **MAS NÃO É REGULADA NAS PISCINAS, UM FATOR QUE PODE CONTRIBUIR PARA OS NÍVEIS MAIS ALTOS DE NDMA NAS PISCINAS EM COMPARAÇÃO COM A ÁGUA POTÁVEL.***

A próxima referência o próprio título já relaciona a contribuição adicional dos nadadores na formação de nitrosaminas. Esse estudo teve como objetivo investigar as concentrações de N-nitrosaminas na água clorada de piscinas internas e determinar se as entradas corporais de substâncias orgânicas e inorgânicas dos nadadores aumentam as concentrações de NDMA. Nas amostras de água avaliadas, em $\alpha = 0,01$ (nível de significância), indica que 99% da formação de NDMA é vinculada com as cargas orgânicas e inorgânicas dos nadadores, logo, contribuem para as concentrações elevadas de N-nitrosamina.

No tratamento de águas de piscinas, a forma de reduzir as concentrações de matéria orgânica nitrogenada, é alcançar o break-point, pois nessa condição todas as cloraminas serão oxidadas e o ORP em 700 mV.

Research Article | Published: 16 October 2011

Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water

Hekap Kim  & Kichan Han

Toxicology and Environmental Health Sciences **3**, 168–174 (2011) | [Cite this article](#)

the pool water than in the source water samples at $\alpha=0.01$, suggesting that organic and inorganic loads from swimmers might contribute to those elevated N-nitrosamine concentrations.

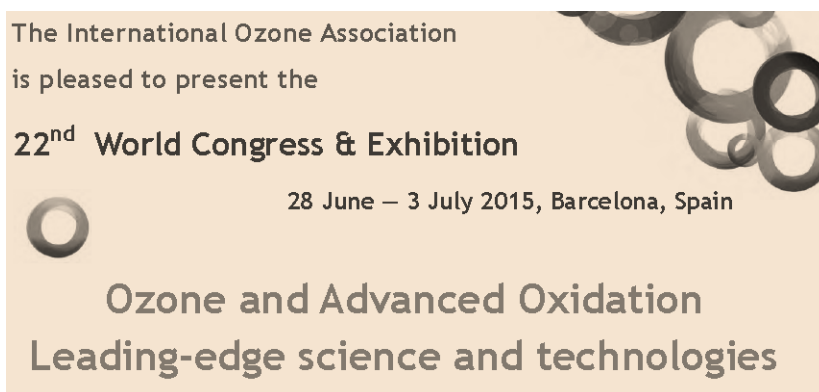
<https://link.springer.com/article/10.1007/s13530-011-0094-1>

Fonte: KIM, HAN, 2011.

...na água da piscina do que nas amostras de água da fonte em $\alpha = 0,01$, sugerindo que as cargas orgânicas e inorgânicas dos nadadores podem contribuir para essas concentrações elevadas de N-nitrosamina.

Não se pode de forma nenhuma deixar de ressaltar que, **a vinculação de bromatos e NDMA com ozônio é reconhecida pela IOA - The International Ozone Association**".

A "The International Ozone Association" (IOA) reconhece que bromatos e nitrosodimetilamina (NDMA) são subprodutos da ozonização, inclusive em evento organizado pela IOA é apresentado pesquisa com essa informação.



28.3 The synergistic effects of designing ozone with a biologically active filter
I. Zhu, T. Getting, A. Ried, A. Wieland (USA, Germany)

...However, the ozone dosing rates can sometimes be very high increasing both the capital and operating costs **while also possibly forming by-products such as assimilable organic carbon (AOC), bromate, and Nitrosodimethylamine (NDMA)**...

Fonte: ZHU, RIED, WIELAND, 2015.

... No entanto, as taxas de dosagem de ozônio podem às vezes ser muito alto, aumentando os custos de capital e operacionais e, ao mesmo tempo, **possivelmente formando subprodutos, como orgânicos assimiláveis carbono (AOC), bromato e nitrosodimetilamina (NDMA)**. (grifo nosso)

1.3.8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10339: Piscina - Projeto, execução e manutenção.** Versão corrigida. São Paulo: ABNT. 47p. Outubro 2019.

ACC - American Chemistry Council. **The Benefits of Chlorine Chemistry in Water Treatment.** Washington, DC: Chlorine Chemistry Division of the American Chemistry Council. 13p. 2008.

ADEM. **Alabama Risk-Based Corrective Action Guidance Manual.** Alabama: Alabama Department of Environmental Management (ADEM). 2008.

ALBERTA/CANADA. **Pool Standards.** Government of Alberta: Alberta Health, Public Health and Compliance. 25p. July 2014 (Amended January 2018).

ALCALÁ, R. M.; ALBARADO, Y. L. **Calidad bacteriológica de aguas en piscinas públicas y privadas de la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela.** Boletín de Malariología y Salud Ambiental. v. LIII. n.1. pp.37-45. Enero-Julio 2013.

ALVARENGA, J. A. **Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano.** Belo Horizonte. 101p. Dissertação [Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos] - Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

AQUINO, S. **Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao processamento anaeróbio de vinhaça.** São Carlos. 94p. Dissertação [Mestrado em Ciências] – Universidade de São Paulo. 2012.

AL DEC. **Groundwater Cleanup Levels.** Alaska: Alaska Department of Environmental Conservation (AL DEC) Division of Water 2008.

AGBABA, J.; MOLNAR, J.; TUBIĆ, A.; et al. Effects of water matrix and ozonation on natural organic matter fractionation and corresponding disinfection by-products formation. **Water Science and Technology: Water Supply.** v.15. n.1. pp.75–83. February 2015.

ALJUNDI, I. H. Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study. **Desalination.** v.277. n.1-3. pp.24-28. 2011.

ANDRZEJEWSKI, P.; KASPRZYK-HORDERN, B.; NAWROCKI, J. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. **Desalination.** v.176. n.1–3. pp.37–45. June 2005.

ANDRZEJEWSKI, P.; KASPRZYK-HORDERN, B.; NAWROCKI, J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing Waters. **Water Research.** v.42. n.4-5. pp.863-870. February 2008.

ARAÚJO, G. R. A. **Integração da ozonização com processos físicos-químicos no tratamento de água bruta para abastecimento.** Curitiba. 143p. Dissertação [Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental] – Universidade Federal do Paraná. 2021.

ATSDR. **Toxicological profile for n-nitrosodimethylamine.** ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry / U.S. Public Health Service. 119p. December 1989.

BELTRAN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems.** 1st Edition. CRC Press. 384p. December 29, 2003.

BIAN, Y.; WANG, C.; ZHU, G.; REN, B.; ZHANG, P.; HURSTHOUSE, A. S. Occurrence and control of N-nitrosodimethylamine in water engineering systems. **Environmental Engineering Research**. v.24. n.1. pp.1-16. 2019.

BLATCHLEY, E. R.; CHENG, M. Reaction Mechanism for Chlorination of Urea. **Environmental Science & Technology**. v.44. n.22. pp.8529-8534. 2010.

BRADLEY, P. M.; CARR, S. A.; BAIRD, R. B.; CHAPPELLE, F. H. Biodegradation of Nnitrosodimethylamine in Soil from a Water Reclamation Facility. **Bioremediation Journal**. v.9. pp.115-120. 2005.

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.

BROOKS, M. A. **Breakpoint chlorination as an alternate means of ammonia-nitrogen removal at a water reclamation plant**. Virginia. 99p. Master of Science [Environmental Sciences and Engineering] - Virginia Polytechnic Institute / State University. April, 1999.

BROWN, J. C.; MOSHE, M.; BLACKWELL, A.; BARCLAY, W. S. Inactivation of SARS-CoV-2 in chlorinated swimming pool water. **Water Research**. v.205. 117718. Oct 15, 2021.

CAL/EPA. **Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water - N-Nitrosodimethylamine**. California: California Environmental Protection Agency (Cal/EPA) / Office of Environmental Health Hazard Assessment. 2006.

CAMARA, L. Ozônio. Módulo 5. In: 1º Curso Internacional de Tratamento de Águas de Piscinas e Parques Aquáticos. 111p. 13 de junho de 2022.

CAMARA, L. Usar oxigênio puro é diferente de usar ar atmosférico no gerador de ozônio. São Paulo. 15 agosto 2022a. Instagram: @ligiacamarao3. Disponível em: <<https://www.instagram.com/p/ChQSGJJJbBj/>>. Acesso em 19 de agosto de 2022a.

CARLSSON, F. H. H. **Elementary Handbook of Water Disinfection**. WRC Project No. K5/770/1/01. Water Programme Division of Water, Environment & Forestry Technology. Republic of South Africa. 81p. 2003.

CASTILHOS, S. **Emprego de ozonização para o tratamento de efluente têxtil**. Campo Mourão. 53p. Trabalho de Conclusão de Curso [Bacharel em Engenharia Ambiental] - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). 2015.

CDC. **Model Aquatic Health Code (MAHC) Disinfection and Water Quality Module CODE Draft Sections for the First 60-day Review**. Washington, D.C.: Department of Health and Human Services / CDC - Centers for Disease Control and Prevention. 27p. February 27, 2012.

CDC. **Healthy housing reference manual**. Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention / U.S. Department of Housing and Urban Development / US Department of Health and Human Services. 231p. 2006.

CDC. **2016 Annex to the Model Aquatic Health Code - Scientific Rationale**. 2nd Edition. Atlanta: DHHS - U.S. Department of Health and Human Services / CDC - Centers for Disease Control and Prevention. July 2016a.

CDC. **Annex to the 2018 Model Aquatic Health Code, 3RD Edition**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development. 256p. 2018.

CDC. **Annex to the 2023 Model Aquatic Health Code, 4th Edition SCIENTIFIC AND BEST PRACTICES RATIONAL**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development. 249p. February 2023.

CDPHE. **The Basic Standards for Groundwater**. Colorado: Colorado Department of Public Health and Environment (CDPHE) / Water Quality Control Commission. 2013.

CHEN, Z.; YANG, L.; ZHAI, X.; ZHAO, S.; LI, A.; SHEN, J. N-nitrosamine formation during chlorination/chloramination of bromide-containing water. **Water Science Technology** / Water Supply. v.10. pp.462-471. 2010.

CHRISTMAN, R. F.; GHASSEMI, M. Chemical nature of organic color in water. **Journal American Water Works Association – AWWA**. v.58. n.6. p.723. Jun. 1966.

CHRISTMAN, K. **The History of Chlorine**. 1998. Disponível em: <http://c3.org/chlorine_knowledge_center/history.html>. Acesso em 14 de junho de 2001.

CHOI, J. H; VALENTINE, R. L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product, **Water Research**. v.36. n.4. pp.817-824. 2002.

CHOI, J.; VALENTINE, R. L. N-Nitrosodimethylamine Formation by Free-Chlorine-Enhanced Nitrosation of Dimethylamine. **Environmental Science and Technology**. v.37. pp.4871-4876. 2003.

CLARCK, R. M.; ADAMS, J. Q.; LYKINS JR, B. W. DBP control in drinking water: cost and performance. **Journal of Environmental Engineering**. v.120. n.4. pp.759-782. July 1994.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; BENIGNA, I.; SORLINI, S.; TORRETTA, V. Overview of the Main Disinfection Processes for Wastewater and Drinking Water Treatment Plants. **Sustainability**. v.10. n.86. pp.1-21. 2018.

COPELAND, A.; LYTLE, D. A. Measuring the oxidation–reduction potential of importante oxidants in drinking water. **Journal AWWA - American Water Works Association**. pp.E10-E20. v.106. n.1. January 2014.

COSTA, D. D.; KEMPKA, A. P.; SKORONSKI, E. A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: O panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais. **Revista eletrônica do PRODEMA**. v.10, n.2. pp.49-61. julho 2016.

CRAUN, G. F. **Sopesando los riesgos químicos y microbianos de la desinfección del agua potable: la prevención de las enfermedades infecciosas transmitidas por el agua es nuestra preocupación fundamental**. In: La calidad del agua potable en América Latina – Poderacións de los riesgos microbiológicos contra los riesgos de los subproductos de la desinfección química. Washington, DC: ILSI Press / OPAS – Organização Panamericana de la Salud. 222p. 1996.

DBOUKA, T.; DRIKAKISB, D. Weather impact on airborne coronavirus survival. **Physics of Fluids**. v.32. pp.093312-1-093312-13. 22 September 2020.

DE DNREC. **Remediation Standards Guidance**. Delaware: Delaware Department of Natural Resources and Environmental Control (DE DNREC). 1999.

DE VERA, G. A.; STALTER, D.; GERNJAK, W.; et al. Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation. **Water Research**. v.87. pp.49–58. December 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2. 729 p.

DIAS, V. D. **Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário**. São Carlos. 150p. Dissertação [Mestrado em Hidráulica e Saneamento] – Universidade de São Paulo. 2001.

DIN. **Deutsches Institut für Normung - DIN 19643-4/1997. Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 4: Verfahrenskombination: Flockung – Ozonung – Mehrschichtfiltration – Chlorung**. Deutsches Institut für Normung. 1997.

DOULL, J.; J. MORRIS, C.; BORZELLECA, J. F., et al. **Drinking Water and Health, Volume 2**. Washington, D.C: National Academy Press. 408p. 1980.

EICHELSDÖRFER, D.; JANDIK, J. Ozone as oxidizer. **A.B. Archiv des Badewesens**. v.37. pp.257–261. 1979.

EICHELSDÖRFER, D.; JANDIK, J. Investigation and development of swimming pool water treatment. III. Note: Pool water treatment with ozone in long time contact. **Zeitschrift für Wasser- und Abwasser Forschung**. v.17: pp.148–153.1984.

ELOVITZ, M. S.; VON GUNTEN, U.; KAISER, H-P. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. **Ozone: Science & Engineering - The Journal of the International Ozone Association**. v.22. n.2. pp.123-150. 2000.

EVISON, L. M. **Disinfection of water using ozone: comparative studies with enteroviruses, phage and bacteria**. In: 3rd Congress of the International Ozone Institute. Paris. 1977.

FDEP. **Contaminant Cleanup Target Levels**. Floria: Florida Department of Environmental Protection (FDEP). 2005.

FREESE, S. D.; NOZAIC, D. J. Chlorine: Is it really so bad and what are the alternatives? (Special edition). **Water South Africa**. v.30, n.5, 24p., 2004.

G1. **Pesquisa da Unicamp revela substâncias prejudiciais à saúde na água da região de Campinas**. 09/08/2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/noticia/2021/08/09/pesquisa-da-unicamp-revela-substancias-prejudiciais-a-saude-na-agua-da-regiao-de-campinas.ghtml>>. Acesso em 12 de março de 2023.

GAD, H. E. Using ozone instead of chlorine in a typical water treatment plant in Egypt: a case study. In: **Fourteenth International Water Technology Conference - IWTC 14**. Cairo, Egypt. pp.75-85. 2010.

GALILEU. **Evaporação de gotículas com Sars- CoV-2 influencia disseminação da Covid-19**. 24 SET 2020. Disponível em: <<https://revistagalileu.globo.com/Ciencia/noticia/2020/09/evaporacao-de-goticulas-com-sars-cov-2-influencia-disseminacao-da-covid-19.html>>. Acesso em 27 de abril de 2022.

GARDONI, D.; VAILATI, A.; CANZIANI, R. Decay of Ozone in Water: A Review. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. v.34. n.4. pp.233-242. 2012.

GEPPERT, M. **Avaliação da eficiência de degradação de azo corante amido black 10B em solução aquosa por ozonização**. Canoas. 221p. Dissertação [Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais] - Universidade LaSalle. 2018.

GERECKE, A. C.; SEDLAK, D. L. Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. **Environmental Science and Technology**. v.37. pp.1331-1336. 2003.

GERRITY, D.; SNYDER, S. Review of ozone for water reuse applications: Toxicity, regulations, and trace organic contaminant oxidation. **Ozone: Science and Engineering**. v.33. n.4. pp.253-266. 2011.

GORDON, G. The chemistry and reactions of ozone in our environment. **Program Nuclear Energy (Supl.)**. v.29. pp.89–96. 1995.

GRIFFIN, P. M.; HILL, V. **Food & Water Precautions. Chapter 2 - Preparing International Travelers**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services. June 24, 2019. Disponível em: <<https://wwwnc.cdc.gov/travel/yellowbook/2020/preparing-international-travelers/food-and-water-precautions>>. Acesso 18 de março de 2022.

GRUBER, J.; LI, R. W. C.; SANTOS, A. S. A importância da cloração da água. **Revista da Piscina**, n.56, p.15-19, 2001.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ, J. Ozonation of Bromide-containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. **Environmental Science Technology**. n.17. pp.261–267.1983.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ, J. Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Reaction products and Kinetics. **Water Research**. v.17. n.10. pp.1397-1402. 1983a.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ, J. Kinetics and products of the Reactions of Ozone with Various forms of Chlorine and Bromine in Water. **Ozone: Science & Engineering /The Journal of the International Ozone Association**. v.6. n.2. pp.103-114. 1984.

HAM, J. E.; WELLS, J. R. Surface chemistry of a pine-oil cleaner and other terpene mixtures with ozone on vinyl flooring tiles. **Chemosphere**. v.83. pp.327-333. 2011.

HANSEN, K. M. S.; SPILIOPOULOU, A.; CHEEMA, W. A.; ANDERSEN, H. R. Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products – A laboratory study. **Chemical Engineering Journal**. v.289. pp.277-285. April 2016

HANST, P. L.; SPENCE, J. W.; MILLER, M. Atmospheric chemistry of *N*-nitroso dimethylamine. **Environmental Science and Technology**. v.11. n.4. pp.403-405. 1977.

HOLCMAN J., DOMORADZKI M. Fundamental reactions of ozone in the water environment. **Ekologia i Technika** (in Polish). v.11. pp.16–19. 2003.

HSDB. **N-Nitrosodimethylamine**. Hazardous Substance Data Bank (HSDB). 2013.

HUANG, S.; LIU, H.; WEI, K.; ZHANG, L.; et al. Impact of ozonation on disinfection byproducts formation from phenylalanineduring chlorination. **Journal of Environmental Sciences**. 5p. 2023.

HUNT, N. K.; MARIÑAS, B. J. Inactivation of *Escheria coli* wiht ozone: Chemical and inactivation kinetics. **Water Research**. v.33. n.11. pp.2633-2641. 1999.

HWANG, Y.; MATSUO, T.; HANAOKI, K.; SUZUKI, N. Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter. **Water Research**. v.28. n.11. pp.2309–2319. 1994.

IARC. **Some N-nitroso compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 17**. Lyon, France: IAFRoC. 1978.

IARC. **Overall evaluations of carcinogenicity. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Supplement 7**. Lyon, France: IAFRoC. 1987.

IBARLUZEA, J.; MORENO, B.; ZIGORRAGA, C.; CASTILLA, T.; MARTINEZ, M.; SANTAMARIA, J. Determinants of the microbiological water quality of indoor swimming-pools in relation to disinfection. **Water Research**. v.32. n.3. pp.865–871. 1998.

IDEM. **Remediation Spaan Closure Guide**. Indiana: Indiana Department of Environmental Management (IDEM). 2015.

JACOBS, J. H.; SPAAN, S.; VAN ROOY, G. B. G. J.; MELIEFSTE, C.; ZAAT, V. A. C.; ROOYACKERS, J. M.; HEEDERIK, D. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool Workers. v.29. n.4. pp.690-698. **European Respiratory Journal**. 2007.

JOLLEY, R. L.; BRUNGS, W.; COTRUVO, J.; CUMMING, R.; MATTICE, J.; JACOBS, V. Water chlorination: environmental impact and health effects. **Chemistry and water treatment**. v.4. Book 1. 1983.

JOLLEY, R. L.; CARPENTER, J. H. **Aqueous chemistry of chlorine: chemistry, analysis, and environmental fate of reactive oxidant species**. Tennessee: Chemical Technology Division / OAK Ridge National Laboratory/ Union Carbide Corporation. 116p. January 1982.

JURADO-SANCHEZ, B.; BALLESTEROS, E.; GALLEGO, M. Screening of N-nitrosamines in tap and swimming pool waters using fast gas chromatography. **Journal of Separation Science**. v.33. pp.610–616. 2010.

KANAN, A. A. **Occurrence and formation of disinfection by-products in indoor swimming pools water**. Clemson. 256p. Doctor of Philosophy [Environmental Engineering and Earth sciences] - Clemson University. May 2010.

KELLY, C. **Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools**. 25/02/2010. Disponível em: <<https://seas.yale.edu/news-events/news/nitrosamine-carcinogens-also-swim-chlorinated-pools>>. Acesso em 12 de fevereiro de 2023.

KEMPER, J. M.; WALSE, S. S.; MITCH, W. A. Quaternary amines as nitrosamine precursors: a role for consumer products. **Environmental Science and Technology**. v.44. n.4. pp.1224-1231. 2010.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**. v.66. n.9. pp.1242-1252. 2001.

KIM, H.; HAN, K. Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water. **Toxicology and Environmental Health Sciences**. v.3. pp.168–174. 16 october 2011.

KITAZAKI, S.; TANAKA, A.; HAYASHI, N. Sterilization of narrow tube inner surface using discharge plasma, ozone, and UV light irradiation. **Vacuum**. v.110. pp.217-220. 2014.

KRASNER, S. W.; MITCH, W. A.; MCCURRY, D. L.; HANIGAN, D.; WESTERHOFF, P. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review. **Water Research**. v.47. pp.4433– 4450. 2013.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: application and engineering / Cooperative research report**. New York: Lewis Publishers/ AWWA Research Foundation (USA)/ Compagnie generale des eaux. 569p. 1991.

LAUER, J. **The Use of Oxidants for NDMA Precursor Deactivation in Wastewater Treatment**. Clemson. 85p. Master of Science [Environmental Engineering and Science] - Clemson University. 2014.

LEE, H.; LEE, E.; LEE, C. H.; LEE, K. Degradation of chlorotetracycline and bacterial disinfection in livestock wastewater by ozone-based advanced oxidation. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**. v.17. pp.468-473. 2011.

LEME, F. P. **Engenharia do Saneamento Ambiental**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 358p., 1980.

LENES, D.; DEBOOSERE, N.; MENARD-SZCZEBARA, F.; JOSSENT, J.; ALEXANDRE, V.; MACHINAL, C.; VIALETTE, M. Assessment of the Removal and Inactivation of Influenza Viruses H5N1 and H1N1 by Drinking Water Treatment. **Water Research**. v.44. n.8. pp.2473–86. 2010.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução a Química da Água – Ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 604p. 2009.

LI, B.; PAN, X.; ZHANG, D.; LEE, D-J.; AL-MISNEH, F. A.; MORTUZA, M. G. Anaerobic nitrate reduction with oxidation of Fe(II) by *Citrobacter Freundii* strain PXL1 – a potential candidate for simultaneous removal of As and nitrate from groundwater. **Ecological Engineering**. v.77. pp.196-201, 2015.

LIANG, S. Photolysis and advanced oxidation processes for NDMA removal from drinking water. In: Fourth Symposium in the Series on Groundwater Contaminants: Perchlorate and NDMA in Groundwater: Occurrence, Analysis and Treatment; Groundwater Resources Association of California. April 17, 2002. Baldwin Park, CA. **Environmental Engineering Science**. v.20. n.5. pp.389-404. 2003.

LIBANIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Editora Átomo. 444p. 2005.

LIFE MAGAZINE. **The Life Millennium: The 100 Most Important Events and People of the Past 1 000 Years**. Friedman R (ed.). New York: Time-Life Books. 1998.

LIMA, M. J. A.; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Aplicações e implicações do ozônio na indústria, ambiente e saúde. **Química Nova**. v.44. n.9. pp.1151-1158. 2021.

LIM, S.; SHI, J. L.; VON GUNTEN, U.; MCCURRY, D. L. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. **Water Research**. v.213. 118053. 2022.

LIM, S.; LEE, W.; NA, S.; SHIN, J.; LEE, Y. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of *N,N*-dimethylhydrazine compounds: Reaction kinetics, mechanisms, and implications for NDMA formation control. **Water Research**. v.105. pp.119–128. 2016.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 3ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 1052p. 2007.

MACEDO, J. A. B. **Desinfecção & Esterilização Química**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 737p. 2009.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 4ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 944p. 2016.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química. 2ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 775p. 2019.

MADEP. **Current Regulatory Limit: n-Nitrosodimethylamine**. Massachusetts: Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP). 2004.

MAH, D. J.; HEACOCK, H. The Effectiveness of Ozone-chlorine Treatment for Reducing Chloramine Concentration Compared to Chlorine Treatment in Swimming Pools and Whirlpools. **BCIT -Environmental Public Health Journal**. 11p. 2014.

MAIERÁ, N. **Piscinas Litro a Litro. 3ª. Edição.** São Paulo: Esedra. 572p. 2021.

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.

MAO, Y.; WANG, X.; YANG, H.; et al. Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination. **Chemosphere.** v.117. pp.515–520. December 2014.

MARTI, E. J.; PISARENKO, A. N.; PELLER, J. R.; DICKENSON, E. R. V. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation from the ozonation of model compounds. **Water Research.** v.72. pp.262-270. April 2015.

MARTI, E. J. **Ozonation in Water Reuse: Formation and Mitigation of N-nitrosodimethylamine.** Las Vegas. 213p. These [Doctor of Philosophy – Civil and Environmental Engineering] - University of Nevada. May 2016.

MELLOU, K.; ATHINA, M.; MANDILARA, G.; PAPADAKIS, A.; et al. Swimming Pool Regulations in the COVID-19 Era: Assessing Acceptability and Compliance in Greek Hotels in Two Consecutive Summer Touristic Periods. **Water.** v.14. n.5. 10p. 2022.

MELO NETO, R. R.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R. H. L.; NÓBREGA, G. A. S.; RIOS, R. B. Nitrate removal from water using cashew bagasse chemically modified. **Revista Verde.** v.8. n.4. pp.08-16. out./dez. 2013.

MIRVISH, S. S. Formation of *N*-nitroso compounds: Chemistry, kinetics and *in vivo* occurrence. **Toxicology and Applied Pharmacology.** v.31. pp.325–351. 1975.

MITCH, W. A.; SEDLAK, D. L. Factors controlling nitrosamine formation during wastewater chlorination. **Environmental Science & Technology.** v.2. pp.191–198. 2002.

MITCH, W. A.; SEDLAK, D. L. Formation of *N*- nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. **Environmental Science & Technology.** v.36. pp.588–595. 2002a.

MITCH, W. A.; GERECKE, A. C.; SEDLAK, D. L. A *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursor Analysis for Chlorination of Water and Wastewater. **Water Research.** v.37. pp.3733-3741. 2003.

MITCH, W. A.; SHARP, J. O.; TRUSSELL, R. R.; VALENTINE, R. L.; ALVAREZ-COHEN, L.; SEDLAK, D. L. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. **Environmental Engineering Science.** v.20. n.5. pp.389-404. 2003.

MITCH, W. A.; SHARP, J. O.; TRUSSELL, R. R.; VALENTINE, R. L.; ALVAREZ-COHEN, L.; SEDLAK, D. L. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. **Environmental Engineering Science.** v.20. n.5. pp.389-404. 2003.

MOLDZIO, G. B. **Glenwood Springs ozone treatment process.** Private Communication. 1992.

MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; et al. The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. **Chemical Engineering Journal.** v.222. pp.435–443. April 2013.

MOORE, J. W.; MOORE, E. A. **Environmental Chemistry.** New York: Academic Press. 500p. 1976.

MORAIS JÚNIOR, C. A. **Água é Agro? Água é Tec, Água é Pop, Água é Tudo! Água é também Nitrato.** Belo Horizonte. 45p. Especialização [Gerenciamento de Recursos Hídricos] - Universidade Federal de Minas Gerais. 2018.

REVIEWS – SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS & SISTEMAS & TRATAMENTO DE ÁGUA
JORGE MACEDO, D.Sc. **www.jorgemacedo.pro.br**

MORRISON, C.; ATKINSON, A.; ZAMYADI, A.; KIBUYE, F.; MCKIE, M.; HOGARD, S.; MOLLICA, P.; JASIM, S.; WERT, E. C. Critical Review and Research Needs of Ozone Applications Related to Virus Inactivation: Potential Implications for SARS-CoV-2. **Ozone: Science & Engineering**. v.43. n.1. pp.2-20. 2021.

MS DEQ. **Risk Evaluation Procedures for Voluntary Cleanup and Redevelopment of Brownfield Sites**. Mississippi: Mississippi Department of Environmental Quality (MS DEQ). 2002.

MUFF, J. L. BENNEDSEN, L. R. **New techniques for treatment of water in Danish swimming pools with focus on electrochemical oxidation and disinfection**. Aalborg. 154p. Master Thesis [Master of Science in Chemical Engineering] - Aalborg University. 2007.

MUIR, J. **Nitrogen Oxides (NOx), Why and How They Are Controlled. Technical Bulletin**. EPA-456/F-99-006. Washington: U.S. Environmental Protection Agency. 48p. November 1999.

MULLER, B. **The Danger of the Swimming Pool: Nitrosamine Carcinogens**. October 1, 2010. Disponível em: <<https://www.yalescientific.org/author/brentmuller/>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

MUSTAPHA, S.; TIJANI, J. O.; NDAMITSO, M. M.; et al. The Occurrence of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools: An Overview. **Environmental Health Insights**. v.15. pp.1–12. 2021.

NAKAMURA, A. A.; PINTO, H. B. F.; DIAS, J. M. M.; MARTINS JÚNIOR, L.; LAGOA, S. M. **Práticas Sanitárias nas Piscinas dos Centros Educacionais Unificados – CEUs**. São Paulo: Secretaria Municipal de Saúde/Coordenação de Vigilância em Saúde. 118p. 2009. Disponível em: <http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/upload/saude/vigilancia_em_saude/arquivos/Doencas_Tra_nsmiitidas_pela_Agua_em_Pis.pdf>. Acesso em 14 de julho de 2018.

NATH, A.; MUKHIM, K.; SWER, T.; DUTTA, D.; VERMA, N.; DEKA, B. C.; GANGWAR, B. A Review on Application of Ozone in the Food Processing and Packaging. **Journal of Food Product Development and Packaging**. v.1. pp.07-21. 2014.

NAVME. **Manual of Naval Preventive Medicine Chapter 4 RECREATIONAL WATER FACILITIES**. NAVMED P-5010-4 (Rev. 6-2020). Washington, DC: Bureau of Medicine and Surgery. 142p. 30 June 2020.

NAWROCKI, J.; ANDRZEJEWSKI, P. Nitrosamines and water. **Journal of Hazardous Materials**. V.189. pp.1-18. 2011.

NCDENR. **Study Use of Contaminated Property, Risk Based Report**. North Carolina: North Carolina Department of Environment and Natural Resources (NCDENR). 2015.

NJDEP. **Ground Water Quality Standards – Class IIA by Constituent**. New Jersey: New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP). 2015.

NOVAK, J. S.; YUAN, J. T. C. **The ozonation concept: advantages of ozone treatment and commercial developments**. In: Tewari, G.; Juneja, V. K. (Eds.) *Advances in Thermal and NonThermal Food Preservation*. Ames: Blackwell Publishing. pp.185-193. 2007.

NSPF. **Certified Pool-Spa Operator Handbook**. National Swimming Pool Foundation. Colorado Springs, CO. 2006.

NSF/ANSI/CAN. **NSF/ANSI/CAN 50 – 2019 - Equipment and Chemicals for Swimming Pools, Spas, Hot Tubs, and Other Recreational Water Facilities**. Michigan: NSF International Standard / American National Standard / National Standard of Canada. 289p. December 2019.

NSW. **Public SWIMMING POOL and spa pool guidelines**. Sydney/Au: Department Of Health NSW/ Australian Government. 33p. June 1996. Disponível em: <<https://aliaswater.com.au/NSW%20Dept%20of%20Health%20Guidelines.pdf>>. Acesso em 10 de maio de 2021.

NTP. **Report on Carcinogens** - Thirteenth Edition National Toxicology Program (NTP). Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health. 2014.

NUVOLARI, A.; TELLES, D. D.; RIBEIRO, J. T.; et al. **Esgoto Sanitário – Coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 520p., 2003.

NWRI. **Examining the Criteria for Direct Potable Reuse**. Independent Advisory Panel Final Report. Trussell Technologies, Inc. National Water Research Institute. 2013.

OLIVEIRA, J. M. **Cinética de decomposição do ozônio, efeito fungicida e na qualidade de castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.)**. Brasília. 75p. Dissertação [Mestrado em Agronomia] – Universidade de Brasília. Fevereiro/2018.

OLIVIERI, R. F.; RIBEIRO, S. Ozônio na desinfecção em sistemas de tratamento de água. **Anais...** Seminário Internacional – Desinfecção de águas de abastecimento e residuárias em países em desenvolvimento, 1. Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental. pp.263-273. 1993.

OREGONSTATE. **Environmental Chemistry/Lesson 8 The Chemistry of Natural Waters**. Chemistry Department of Oregon State University. Disponível em: <<http://oregonstate.edu/instruct/ch390/lessons/Lesson%208.pdf>>. Acesso em 04 de março de 2018.

ORNELAS, A.; AISSÉ, M. M. **Utilização do ozônio no tratamento de efluentes: investigação experimental da taxa real de produção de ozônio**. 2004. Curitiba. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) [Curso de Engenharia Ambiental] - Pontifícia Universidade Católica do Paraná. 2004.

OSINSKI, A. **Pool Tip #54: Ozone Generators**. 2006. Disponível em: <https://www.alisonosinski.com/wp-content/pdf/pool_tip_54.pdf>. Acesso em 01 de abril de 2023.

OZONE SOLUTIONS. **Ozone vs. Chlorine for Water Disinfection**. 18th Oct 2021. Disponível em: <<https://ozonesolutions.com/blog/ozone-vs-chlorine/>>. Acesso em 01 de abril de 2023.

OYA, M.; KOSAKA, K.; ASAMI, M.; KUNIKANE, S. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds. **Chemosphere**. v.73. pp.1724-1730. 2008.

PADEP. **Statewide Health Standards**. Pennsylvania: Pennsylvania Department of Environmental Protection (PADEP). 2011.

PARRISH, D. D.; RYERSON, T. B.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F. C. New directions: Does pollution increase or decrease tropospheric ozone in winter-spring? **Atmospheric Environment**. v.33. pp.5147 – 5149. 1999.

PLANAS, C.; PALACIOS, O.; VENTURA, F.; RIVERA, J.; CAIXACH, J. Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS: occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent. **Talanta**. v.76. pp.906–913. 2008.

PWTAG. **Technical Note – TN47**. July 2020a. PWTAG - Pool Water Treatment Advisory Group. Disponível em: <<https://www.pwtag.org/download/spa-and-hot-tub-technical-operation-after-covid-19-shutdown-trn47/?wpdmdl=2361&refresh=61388be9e2ca21631095785>>. Acesso em 23 de março de 2022.

PWTAG. **Code of Practice - The Management and Treatment of Swimming Pool Water**. Pool Water Treatment Advisory Group. July 2021/Update January 2022. Disponível em: <<https://www.pwtag.org/download/pwtag-code-of-practice/?wpdmml=2378&refresh=61483edc46a791632124636>>. Acesso em 23 de março de 2022.

PWTAG. **Technical Note - TN 43 - Guidance on temporary pool closure**. Pool Water Treatment Advisory Group. March 2020. Disponível em: <<https://www.pwtag.org/guidance-on-temporary-pool-closure/>>. Acesso em 22 de março de 2022.

PWTAG. **Technical Note - TN 46 - Swimming Pool Technical Operation after Covid-19 shutdown**. Pool Water Treatment Advisory Group. August 2020b. Disponível em: <https://www.pwtag.org/download/swimming-pool-technical-operation-after-covid-19-shutdown-tn46/?wpdmml=2363&refresh=61388c5518a161631095893>>. Acesso em 22 de março de 2022.

RAKNESS, K. L. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization**. Denver, CO, USA: American Water Works Association. 322p. 2015.

REIFF, F. M.; WITT, V. M. **Manual de desinfeccion - Guías para la seleccion y aplicacion de tecnologias de desinfeccion del agua para consumo humano em pueblos pequeños y comunidades rurales en America Latina y el Caribe**. Serie Técnica nº 30. Washington, D.C.: OPA/DSA – Organización Panamericana de La Salud/Division de Salud y Ambiente. 227p. Septiembre 1995.

REVISTA VEJA. **Milênio – Os 100 fatos que mudaram o mundo do ano de 1001 até hoje**. Revista VEJA, ano 31, n.51, 1682A. Janeiro de 2001.

RICE, R. G.; ROBSON, C. M.; MILLER, G. W.; HILL, A. G. Uses of ozone in drinking water treatment. **Journal American Water Works Association**. v.73. pp.44–57. 1981.

RICE, R. G. Chemistries of Ozone for Municipal Pool and Spa Water Treatment Facts and Fallacies. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry**. v.1. n.1. pp.25–44. 1995.

RICHARDSON, S. D. New disinfection by-product issues: emerging DBPS and alternative routes of exposure. **Global NEST Journal**. v.7. n.1. pp 43-60. 2005.

ROBERSON, J. A. **Regulatory options for nitrosamines**. Washington, D.C. Proceedings of the 2011 AWWA Annual Conference and Exposition. June 12-16. 2011.

RODRIGUES, E. A. M. **Avaliação de alternativas de pré-oxidação com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em Estação de Tratamento de Água com dois mananciais de captação: Ribeirão Pinhal e Rio Jaguari**. Limeira. 54p. Trabalho da Conclusão de curso [Tecnólogo em Saneamento Ambiental] - Universidade Estadual de Campinas. 2015.

RODRIGUES, E. A. M. **Estudo de diferentes oxidantes em tratamento de água superficial aplicando ultrassom: determinação de subprodutos via cromatografia gasosa**. Limeira. 105p. Dissertação [Mestrado em Tecnologia] - Universidade Estadual de Campinas. 2020.

ROMERO, P. A. L. **Sistema compacto para desinfecção de água potável com uso de ozônio para aplicação a escala domiciliar: construção, avaliação operacional, estudo do desempenho e viabilidade econômica**. São Carlos. 88p. Dissertação [Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento] – Universidade de São Paulo. 2022.

ROUX, J. L.; GALLARD, H.; CROUÉ, J. P. Formation of NDMA and Halogenated DBPs by Chloramination of Tertiary Amines: The Influence of Bromide Ion. **Environmental Science and Technology / American Chemical Society**. v.46. n.3. pp.1581-1589. 2012.

RUSSELL, C. G.; BLUTE, N. K.; VIA, S.; WU, X.; CHOWDHURY, Z. Nationwide assessment of nitrosamine occurrence and trends. **Journal American Water Works Association**. v.104. pp.205-217. 2012.

SAKAI, H.; TOKUHARA, S.; MURAKAMI, M.; KOSAKA, K.; OGUMA, K.; TAKIZAWA, S. Comparison of chlorination and chloramination in carbonaceous and nitrogenous disinfection byproduct formation potentials with prolonged contact time. **Water Research**. v.88. pp.661-670. 2016.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. Viçosa. 49p. Tese [Doutorado em Engenharia Agrícola] – Universidade Federal de Viçosa. 2008.

SCHÄFER, A. I.; MITCH, W.; WALEWIJK, S.; MUNOZ, A.; TEUTEN, E.; REINHARD, M. Micropollutants in water recycling: a case study of N-nitrosodimethylamine (NDMA) exposure from water versus food. In: **Sustainability science and engineering: sustainable water for the future** (Eds I. C. Escobar, A. I. Schafer). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. v.2. pp.203-228. 2010.

SCHMIDT, C. K.; BRAUCH, H. J. N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. **Environmental Science & Technology**. v.42. n.17. pp.6340-6346. 2008.

SEDLAK, D.L.; DEEB, R. A.; HAWLEY, E. L.; MITCH, W.A.; DURBIN, T. D.; MOWBRAY, S.; CARR, S. Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants. **Water Environment Research**. v.77. pp.32-39. 2005.

SETAREH, P.; KHEZRI, S. M.; HOSSAINI, H.; PIRSAHEB, M. Coupling effect of ozone/ultrasound with coagulation for improving NOM and turbidity removal from surface water. **Journal of Water Process Engineering**. v.37. October 2020.

SHAH, S. **Adopting German & Australian swimming Pool Ozonation technique in India**. Disponível em: <https://www.chemtronicsindia.com/Swimming_pool_case_studies.htm>. Acesso em 01 de abril de 2023.

SHAH, A.; MITCH, W. A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides and N-nitrosamines: a critical review of nitrogenous disinfection byproduct (N-DBP) formation pathways. **Environmental Science & Technology**. v.46. n.1. pp.119-131. 2012.

SHRIMALI, M.; SINGH K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**. v.112. p.p.351-359. 2001.

SILVA, A. M. M.; GONÇALVES, A. A. Potencialidade do uso de água ozonizada no processamento de peixes. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**. v.2. n.1. pp.15-28. 2014.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; PRÁ, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina Ciências Agrárias**. v.32. n.2. pp.659-682. 2011.

SILVA, G. H. R. **Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbico de esgoto sanitário**. São Carlos. 443p. Tese [Doutorado Hidráulica e Saneamento] – Universidade de São Paulo. 2008.

SILVA, V. P. **Aplicação de ozônio no polimento final de efluentes sanitários visando reuso**. Lajeado. 67p. Trabalho de Conclusão de Curso [Curso de Engenharia Ambiental] - Universidade do Vale do Taquari. 2015.

SKIBINSKI, B. **Swimming pool water treatment with conventional and alternative water treatment Technologies**. Dresden. 187p. Thesis [Doktoringenieur] - Technische Universität Dresden. 22.02.2017.

SOLTERMANN, F.; LEE, M.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine. **Water Research**. v.47. n.1. pp.79-90. Jan 1, 2013.

SOLTERMANN, F. **Trichloramine in swimming pool water: analysis methods, factors influencing its fate and effects of UV treatment**. Vechigen (BE)/Switzerland. 266p. Thesis [Doctor of Science of Environment] - ETH Zurich. November 24, 2015.

SOMENSI, C. A.; FENDRICH, L. J.; PEREIRA, D.; PEREIRA, L. Avaliação do processo de ozonização em escala piloto: ensaios iniciais para remoção de cor do efluente têxtil como indicador da redução de impactos ambientais. In: XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2007. **Anais... XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Foz do Iguaçu. 2007.

SPAHR, S.; CIRPKA, O. A.; VON GUNTEN, U.; HOFSTETTER, T. B. Formation of N-Nitrosodimethylamine during Chloramination of Secondary and Tertiary Amines: Role of Molecular Oxygen and Radical Intermediates. **Environmental Science & Technology**. v.51. pp.280-290. 2017.

STANLEY, B. T. **Feedgas for modern high-performance ozone generators**. Duebendorf, Switzerland: Ozonia Ltd. 7p. 1999.

SWIM ENGLAND. **Swimming pool water inactivates Covid-19 virus in 30 seconds, according to new study**. 12 April 2021. Disponível em: <<https://www.swimming.org/swimengland/swimming-pool-water-inactivates-covid19-virus/>>. Acesso 19 de fevereiro de 2022.

TAN, S.; JIANG, S.; LI, X.; YUAN, Q. Factors affecting N-nitrosodimethylamine formation from poly(diallyldimethylammonium chloride) degradation during chloramination. **Royal Society of Chemistry**. 2018. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsos.180025>>. Acesso em 15 fevereiro de 2022.

TCEQ. **Texas Risk Reduction Program Rule**. Texas: Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ). 2016.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering - treatment and reuse**. New York: McGraw Hill. 1819p. 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D.; et al. **Ingegneria Della Acque Reflue, Trattamento e Riuso**. New York, USA: McGraw-Hill. 136p. 2006.

TUAZON, E. C.; CARTER, W. P. L.; ATKINSON, R.; WINER, A. M.; PITTS, J. Atmospheric reactions of N-nitrosodimethylamine and dimethylnitramine. **Environmental Science & Technology**. v.18. pp.49-54. 1984.

TURHAN, K.; DURUKAN, I.; OZTURKCAN, S. A.; TURGUT, Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**. v.92. pp.897-901. 2012.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations; Filtration; Disinfection; Turbidity; Giardia lamblia, Viruses, Legionella, and Heterotrophic Bacteria, Final Rule - Federal Register**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency (USEPA). v.54. n.124. pp.27485-27541. 1989.

USEPA. **N-Nitroso-dimethylamine (NDMA) - Technical Fact Sheet**. Washington. DC: United States Environmental Protection Agency (USEPA). 7p. January 2014. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_contaminant_ndma_january2014_final.pdf>. Acesso em 14 de fevereiro de 2022.

USEPA. **Contaminant Candidate List 4-CCL 4**. 2016. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency (USEPA). Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2022.

USEPA. **Nitrogen Oxides (NOx), Why and How They Are Controlled**. EPA-456/F-99-006R. North Carolina: Clean Air Technology Center (MD-12) / U.S. Environmental Protection Agency. 48p. November 1999.

USEPA. **Ozone Disinfection – Wastewater Tecnology – Fact Sheet**. EPA-832/R-99-063. Washington, D.C.: U. S. Environmental Protection Agency. 7p. 1999a.

USEPA. **Draft CCL5 Chemical Disinfection Byproducts Group**. 2021. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency (USEPA). Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/draft-ccl-5-chemical-disinfection-byproducts-group>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2022a.

USEPA. **N-Nitroso-dimethylamine (NDMA) - Technical Fact Sheet**. Washington. DC: United States Environmental Protection Agency (USEPA). 8p. November 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-10/documents/ndma_fact_sheet_update_9-15-17_508.pdf>. Acesso em 14 de fevereiro de 2022.

USEPA. **Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources**. Washington. DC: United States Environmental Protection Agency (USEPA). 580p. 1991. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1005A4N.PDF?Dockey=P1005A4N.PDF>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2022.

USEPA. **Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule**. Washington. DC: United States Environmental Protection Agency (USEPA). 25p. 2003. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1008MMT.PDF?Dockey=P1008MMT.PDF>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2022.

USEPA. **Federal Register / Proposed Rules**. v.68. n.154. pp.47441–47834. August 11, 2003a.

USEPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Cincinnati/OHIO: USEPA - United States Environmental Protection Agency. April 1999.

VICTORIA. **Water quality guidelines for public aquatic facilities - Managing public health risks**. State of Victoria: Department of Health and Human Services. 63p. August 2019.

VIZIOLI, B. C. **Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de nitrosaminas em água de abastecimento público: estudo de caso na Região Metropolitana de Campinas**. Campinas. 114p. Dissertação [Mestrado em Química Analítica] – Universidade Estadual de Campinas. 2019.

VON GUNTEN, U.; SALHI, E.; SCHMIDT, C. K.; ARNOLD, W. A. Kinetics and mechanisms of N - nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N, N -dimethylsulfamide-containing waters: Bromide catalysis. **Environmental Science & Technology**. v.44. pp.5762-5768. 2010.

VON GUNTEN, U. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. **Water Research**. v.37. n.7. pp.1443–1467. 2003.

YANG, L.; CHEN, Z.; SHEN, J.; XU, Z.; LIANG, H.; TIAN, J.; BEN, Y.; ZHAI, X.; SHI, W.; LI, G. Reinvestigation of the nitrosamine-formation mechanism during ozonation. **Environmental Science & Technology**. v.43. pp.5481-5487. 2009.

YANG, L.; CHENE, X.; SHEF, Q.; CAO, G.; LIUA, Y.; CHANG, 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. 2018.

WA DEP. **Groundwater Methods B and A ARARs**. Washington: Washington Department of Ecology (WA DEP). 2015.

WALSE, S. S.; MITCH, W. A. Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools. **Environmental Science and Technology**. v.42. n.4. pp.1032–1037. 2008.

WEF. **Wastewater Disinfection – Manual of Practice**. n.10. Place: Alexandria (VA): Water Environment Federation. 1996.

WHO. **Guidelines for Safe Recreational-water Environments Final Draft for Consultation Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments. Chapter 5 Managing Water And Air Quality**. Geneva: World Health Organization. 23p. August 2000.

WHO. **Guidelines for safe recreational water environments**. Volume 2: Swimming Pools And Similar Environments. Geneva: Typeset by Strategic communications AS/ World Health Organization. 118p. 2006.

WHO. **Drinking-water Quality - Fourth Edition Incorporating the First Addendum**. Switzerland: WHO - World Health Organization. 541p. 2017.

WHO. **N-Nitrosodimethylamine in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. Switzerland: WHO - World Health Organization. 29p. 2008.

WILCZAK, A.; ASSADI-RAD, A.; LAI, H. H.; HOOVER, L. L.; SMITH, J. F.; BERGER, R.; RODIGARI, F.; BELAND, J. W.; LAZZELLE, L. J.; KINICANNON, E. G.; BAKER, H.; HEANEY, C. T. Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with DADMAC cationic Polymer. **Journal American Water Works Association**. v.95. n.9. pp.94-106. 2003.

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 de la Desinfección Química. Washington, D.C.: ILSI Press / Organización Panamericana de la Salud / Organización Mundial de la Salud. pp.153-185. 1996.

WITT, V. M.; REIFF, F. M. **Tecnologías de desinfección del agua para comunidades pequeñas y zonas rurales. La Calidad del agua potable en América Latina**. Washington, D.C: Organización Panamericana de la Salud e Organización Mundial de la Salud. 222p. 1995.

WOJTOWICZ, J. A. Use of Ozone in the Treatment of Swimming Pools and Spas. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry**. v.4. n.1. pp.41–53. 2001.

WV DEP. **Voluntary Remediation and Redevelopment Rule**. West Virginia: West Virginia Department of Environmental Protection (WV DEP). 2009.

WYSOK, B.; URADZIŃSKI, J.; GOMÓ KA-PAWLICKA, M. Ozone as an alternative disinfectant. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**. v.15/56. n.1. pp.3–8. 2006.

ZANACIC, E.; STAVRINIDES, J.; MCMARTIN, D. W. Field-analysis of potable water quality and ozone efficiency in ozone-assisted biological filtration systems for surface water treatment. **Water Research**. v.104. pp.397-407. 2016.

ZIMMERMANN, S. G.; WITTENWILER, M.; HOLLENDER, J.; KRAUSS, M.; ORT, C.; SIEGRIST, H.; VON GUNTEN, U. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. **Water Research**. v.45. pp.605-617. 2011.

ZHOU, X. J.; GUO, W. Q.; YANG, S. S.; ZHENG, H. S.; REN, N. Q. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism. **Bioresource Technology**. v.128. pp.827-830. 2013.

ZHU, T. G.; RIED, A.; WIELAND, A. **The synergistic effects of designing ozone with a biologically active filter**. 22nd World Congress & Exhibition./ Ozone and Advanced Oxidation Leading-edge science and Technologies. IOA - The International Ozone Association. Barcelona, Spain. 28 June — 3 July 2015.

2- OZÔNIO E O SEU FILHO DESDENHADO O “BROMATO”

2.1- Introdução

O motivo desse review é função de que a relação brometo (Br^-) e bromato (BrO_3^-) **não é citada na maioria dos sites nacionais e em alguns internacionais** que indicam a utilização do ozônio no processo de tratamento de água (potável e/ou de piscinas). É importante ressaltar que, a visão da utilização do ozônio será apresentada de modo transparente, sem o viés comercial. A questão envolvendo a relação Brometo (Br^-) e bromato (BrO_3^-), é pela primeira vez apresentada no Brasil, pois o assunto parece proibido para aqueles que se envolvem com a comercialização do ozônio.

Essa vontade de esquecimento de um filho do ozônio é função da sua toxicidade, o bromato é muito tóxico e tem sido considerado uma barreira para utilização do ozônio. Em resumo **a formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato.**

Essa afirmação, **não é do autor desse review**, mas, de algumas publicações, uma delas em 2007 é da “*International Ozone Association*” em seu periódico “*Ozone: Science & Engineering*”, que cita no texto por **duas vezes** a mesma informação, para não ficar dúvida apresenta-se a seguir imagens de partes da publicação.

Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association

Volume 29, Issue 6, 2007 pages 429-442

Modelling Bromate Formation During Ozonation

Peter Jarvis^{1*}, Rosie Smith² and Simon A. Parsons¹

Abstract

Pág.1

Bromate formation has been identified as a significant barrier in the application of ozone during water treatment for water sources that contain high levels of bromide. Bromate has been identified as a possible human carcinogen and bromate levels in drinking water are strictly controlled at 10 µg/L in most developed countries.

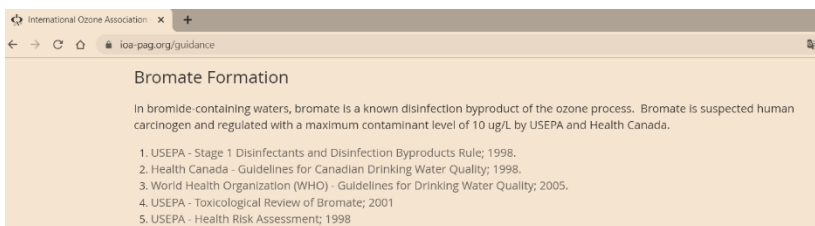
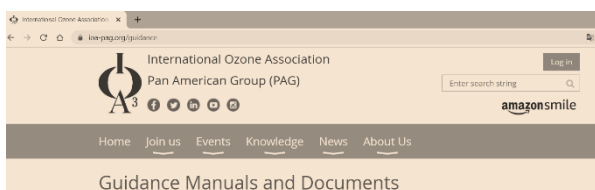
A formação de bromato foi identificada como uma barreira significativa na aplicação de ozônio durante o tratamento de água para fontes de água que contêm altos níveis de brometo. Bromato foi identificado como um possível carcinógeno humano e bromato os níveis de água potável são estritamente controlados em 10 µg/L na maioria dos países desenvolvidos.

Pág.3

Bromate formation has been the major barrier in the use of ozone for water treatment where the source water contains bromide, particularly given the challenging targets set for the maximum allowable bromate concentration (Magazinovic *et al.*, 2004). A

A formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato (MAGAZINOVIC, NICHOLSON, MULCAHY, DAVEY, 2004)

É importante ressaltar que o bromato (BrO_3^-) é um subproduto da desinfecção, **cuja formação é originária do uso do ozônio** como oxidante no meio aquoso (IOA, 2021). A seguir apresento imagem do site da IOA (International Ozone Association).



<https://www.ioa-pag.org/guidance>

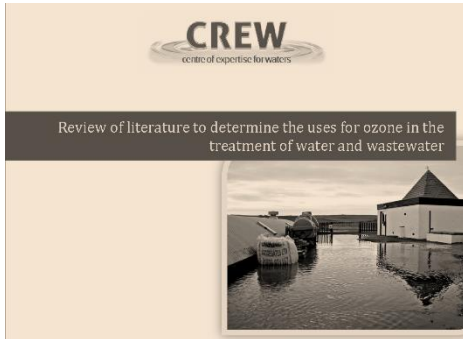
Bromate Formation

In bromide-containing waters, bromate is a known disinfection byproduct of the ozone process. Bromate is suspected human carcinogen and regulated with a maximum contaminant level of 10 ug/L by USEPA and Health Canada.

(<https://www.ioa-pag.org/guidance>)

Em águas contendo brometo, o bromato é um conhecido subproduto da desinfecção do processo de ozônio. O bromato é suspeito de ser cancerígeno para humanos e regulamentado com um nível máximo de contaminante de 10 ug/L pela USEPA e Health Canada.

A referência AVERY, JARVIS, MACADAM (2013), ressalta também, que o bromato é geralmente considerado a maior preocupação quando do processo de ozonização.



AVERY, L.; JARVIS, P.; MACADAM, J. **Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater.** Cranfield / Scotland / UK: Scotland's Centre of Expertise for Waters. CREW / James Hutton Institute / Scottish Higher Education Institutes / Cranfield University. 74p. 11/02/2013.

While many organic and inorganic ozonation disinfection/oxidation by-products have been identified (Table 11), bromate is generally considered to be of greatest concern (von Gunten, 2003) and aldehydes are also important although they are not currently regulated (Silva et al., 2010; Table

Outra referência internacional, muito recente, é uma publicação da “Lund University”, universidade pública sueca com sede em Lund e com campus/instalações em Helsingborg e Malmo (DELL, 2020). Essa pesquisa reflete exatamente a preocupação dos países desenvolvidos com a toxicidade do “bromato” e a barreira que ele se tornou para aplicação do ozônio.

Yield of Bromate from Ozonated Wastewater and the Potential for Biological Reduction of Bromate in Wastewater in Sweden


Water and Environmental Engineering
Department of Chemical Engineering

Lund University

May 2020

Lauren A. Dell

Water and Environmental Engineering
Department of Chemical Engineering
Master Thesis 2020


LUND
UNIVERSITY

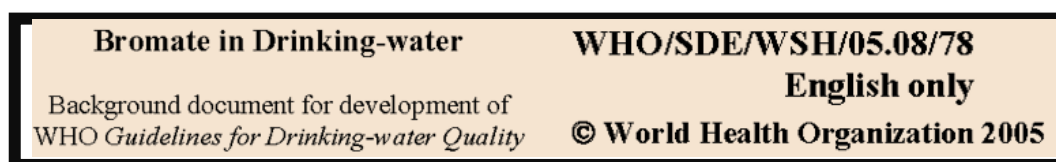
6 Conclusion

Pág.33

The formation of bromate from ozonation of bromide is a problem gaining urgency, as Sweden looks to implement pharmaceutical removal through advanced oxidation across many wastewater treatment plants. A survey of bromide concentrations in wastewater in southern Sweden has shown that a number of plants receive bromide in concentrations that will form significant concentrations of bromate, and thus preclude ozonation as a treatment option, unless a novel method of bromate reduction is possible. The survey further demonstrates that the proximity to the coast is a leading risk factor for higher concentrations of bromide.

A FORMAÇÃO DE BROMATO A PARTIR DA OZONIZAÇÃO DO BROMETO É UM PROBLEMA CADA VEZ MAIS URGENTE, já que a Suécia busca implementar a remoção farmacêutica por meio de oxidação avançada em muitas estações de tratamento de águas residuais. Um levantamento das concentrações de brometo em águas residuais no sul da Suécia mostrou que uma série de plantas RECEBEM BROMETO EM CONCENTRAÇÕES QUE IRÃO FORMAR CONCENTRAÇÕES SIGNIFICATIVAS DE BROMATO E, PORTANTO, IMPEDEM A OZONIZAÇÃO COMO UMA OPÇÃO DE TRATAMENTO, a menos que um novo método de redução de bromato seja possível. A pesquisa demonstra ainda que a proximidade da costa é o principal fator de risco para concentrações mais altas de brometo.

O documento “*Bromate in Drinking-water*” (WHO, 2005) confirma a origem da formação bromato (BrO_3^-) quando é utilizado o processo de ozonização.



Pág.1

Bromate may be formed in water during ozonation when the bromide ion is present (Haag & Hoigné, 1983). Under certain conditions, bromate may also be formed in

O bromato pode ser formado na água durante a ozonização quando o íon brometo está presente (HAAG, HOIGNÉ, 1983).

A grande preocupação com a toxicidade do bromato pode ser demonstrada pelo documento USEPA -- United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2009), no qual é indicada a “**Public Health Goal (mg/L)**” [Meta Saúde Pública (mg/L)] que a exposição ao bromato via água seja ZERO, que na água a ser ingerida se tenha **0 mg de bromato/L**.

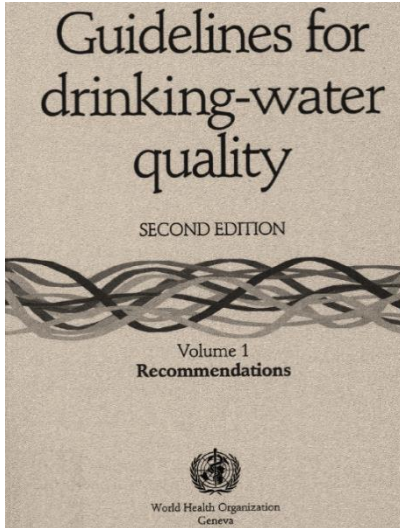
The image shows a table from the EPA National Primary Drinking Water Regulations. The table has five columns: Contaminant, MCL or TT¹ (mg/L)², Potential health effects from long-term³ exposure above the MCL, Common sources of contaminant in drinking water, and Public Health Goal (mg/L)². The row for Bromate shows a MCL of 0.010, potential health effects of increased risk of cancer, common sources as byproduct of drinking water disinfection, and a public health goal of zero.

Contaminant	MCL or TT ¹ (mg/L) ²	Potential health effects from long-term ³ exposure above the MCL	Common sources of contaminant in drinking water	Public Health Goal (mg/L) ²
Bromate	0.010	Increased risk of cancer	Byproduct of drinking water disinfection	zero

(https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf)

2.2- A toxicidade do bromato

O valor inicial da concentração de bromato era de 25 µg/L (0,025 mg/L) segundo documentos da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1993, 2000).



World Health Organization
Geneva
1993

BIBLIOTHÈQUE O.M.S.
27 OCT. 1993
WHO LIBRARY

D. Disinfectants and disinfectant by-products

Disinfectant by-products	Guideline value (µg/litre)	Remarks
bromate	25 ^P (P)	for 7 × 10 ⁻⁵ excess risk

GUIDELINES FOR SAFE RECREATIONAL-WATER ENVIRONMENTS

*Guidelines for Safe Recreational-water Environments
Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments*

*Final Draft for Consultation
August 2000*

VOLUME 2: SWIMMING POOLS, SPAS AND SIMILAR RECREATIONAL-WATER ENVIRONMENTS

CHAPTER 4

CHEMICAL HAZARDS

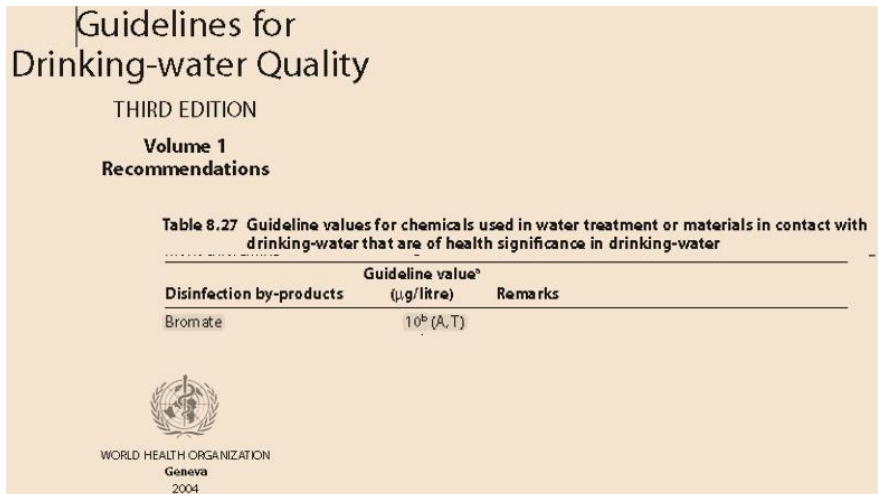
found in pool waters. Bromate ranged in concentration from <0.0055 to 0.825 mg/litre. The highest bromate levels were found in swimming pools (e.g., saltwater pools) in which ozone had been used to treat bromide-containing pool water; the levels were above the provisional WHO drinking-water guideline value for bromate of 0.025 mg/litre (WHO, 1993).

FINAL DRAFT

*FOR CONSULTATION
AUGUST 2000*

WORLD HEALTH ORGANIZATION

A partir de 2004 o valor indicado para o VMP (Valor Máximo Permitido) passou a ser de 10 µg/L (0,010 mg/L) (WHO, 2004). Veja as imagens de partes do documento a seguir.



É importante ressaltar, na Comunidade Europeia o valor de referência de 10 µg/L é indicado desde 1998, o que se confirma através das imagens de parte das diretivas de 1998 e 2020 (CE, 1998, 2020).

L 330/32 PT Jornal Oficial das Comunidades Europeias 5.12.98

DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO
de 3 de Novembro de 1998
 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano

L 330/42 PT Jornal Oficial das Comunidades Europeias 5.12.98

PARTE B

Parâmetros químicos

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidades	Notas
Bromatos	10	µg/l	Nota 2

DIRETIVA (UE) 2020/2184 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO
de 16 de dezembro de 2020

relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano
(reformulação)

(Texto relevante para efeitos do EEE)

PARTE B

Parâmetros químicos

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidades	Notas
Bromatos	10	µg/l	

A indicação de uma meta com “ZERO” de exposição a bromato (USEPA, 2009) e uma redução na concentração no meio aquoso de uma especificação química em 60% do seu valor inicial tem apenas uma explicação o seu nível de toxicidade.

A pesquisa referente a Tese de Doutorado de HANSEN (2013) confirma a maior toxicidade dos subprodutos bromados, afirmando que, em geral **os subprodutos bromados são muito mais tóxicos do que os subprodutos clorados equivalentes** (MUELLNER, WAGNER, MCCALLA, RICHARDSON, WOO, PLEWA, 2007; PLEWA, KARGALIOGLU, VANKERK, MINEAR, WAGNER, 2002; PLEWA, WAGNER, MUELLNER, HSU, RICHARDSON, 2008).

Kamilla M.S. Hansen

Technical University of Denmark

DTU

PhD Thesis
March 2013

Strategies for chemically healthy public swimming pools

PÁG.14

2010) and in general the bromated byproducts are much more toxic than their equivalent chlorinated by-product (Muellner et al., 2007; Plewa et al., 2002; Plewa et al., 2008). So operating swimming pools with bromine as disinfectant is

REDUZIU 60% EM FUNÇÃO DA TOXICIDADE!

DE 25 µg/L (0,025 mg/L) → PARA 10 µg/L (0,01 mg/L)

Para se fazer uma comparação com relação a toxicidade, o valor máximo proposto para o VMP de um subproduto bromado, o Bromato (BrO₃⁻), é muito menor que o valor

proposto para **VMP de subprodutos clorados, os THM's (Trihalometanos) e AHA (Ácidos haloacéticos total)**.

Na Portaria de Consolidação de nº 5/2017 (BRASIL, 2017) foi substituída pela **Portaria GM/MS Nº 888/2021 (BRASIL, 2021)** o VMP (Valor Máximo Permitido) é:

- Bromatos (BrO_3^-) → 10 µg/L
- Trihalometanos Totais (THM's) → 100 µg/L
- Ácidos Haloacéticos Totais (AHA's) → 80 µg/L

O valor proposto para o VMP do Bromato (BrO_3^-) é **10 vezes menor que o valor proposto para THM's (Trihalometanos) e 8 vezes menor se comparado com o valor proposto para AHA's (Ácidos haloacéticos total)**.

A comunidade mundial assumiu de que era necessário a restrição da presença de bromato na água e indicam a concentração de **10 µg/L** como o VMP, apresenta-se também o exemplo de um país que adota como referência para o VMP o valor de **20 µg/L (0,02 mg/L)**.

Veja a seguir **algumas** referências bibliográficas.

- **USEPA** - U.S. Environmental Protection Agency (MCL) → 10 ppb (10 µg/L) (**USEPA, 2009**).
- **CANADA** - Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Bromate → 10 ppb (10 µg/L) (**CANADA, 2018**).
- **WHO** - World Health Organization (MCL) → 10 ppb (10 µg/L) (**WHO, 2017**).
- **UK** - United Kingdom - The Water Supply (Water Quality) Regulations 2016 - No. 614. Water, England and Wales → 10 µg/L (**UK, 2016**).
- **PHILIPPINES**. Phillipine National Standards for Drinking Water → 10 ppb (10 µg/L) (**PHILIPPINES, 2017**).
- **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, foi substituída pela **Portaria GM/MS Nº 888/2021** → 10 ppb (10 µg/L) (**BRASIL, 2017, 2021**).
- **NEW ZEALAND**. Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2018) → 0,01 mg/L (10 µg/L) (**NEW ZEALAND, 2018**).
- **CE** - Comunidade Europeia - DIRECTIVA 98/83/CE e 2020/2184 → 10 ppb (10 µg/L) (**CE, 1998, 2020**).

A Austrália em seu guia "**Australian Drinkingwater Guidelines 6**" (**AUSTRALIA, 2021**) e no documento "**Public swimming pool and spa pool advisory document**" (NSW, 2013) indicam que o nível de bromato é de **0,02 mg/L (20 µg/L)**.



Characteristic	Guideline values (mg/L unless otherwise specified)		Comments
	Health	Aesthetic	
Bromate	0.02		Possible by-product of disinfection using ozone, otherwise unlikely to be found in drinking water.

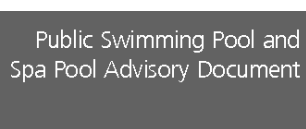
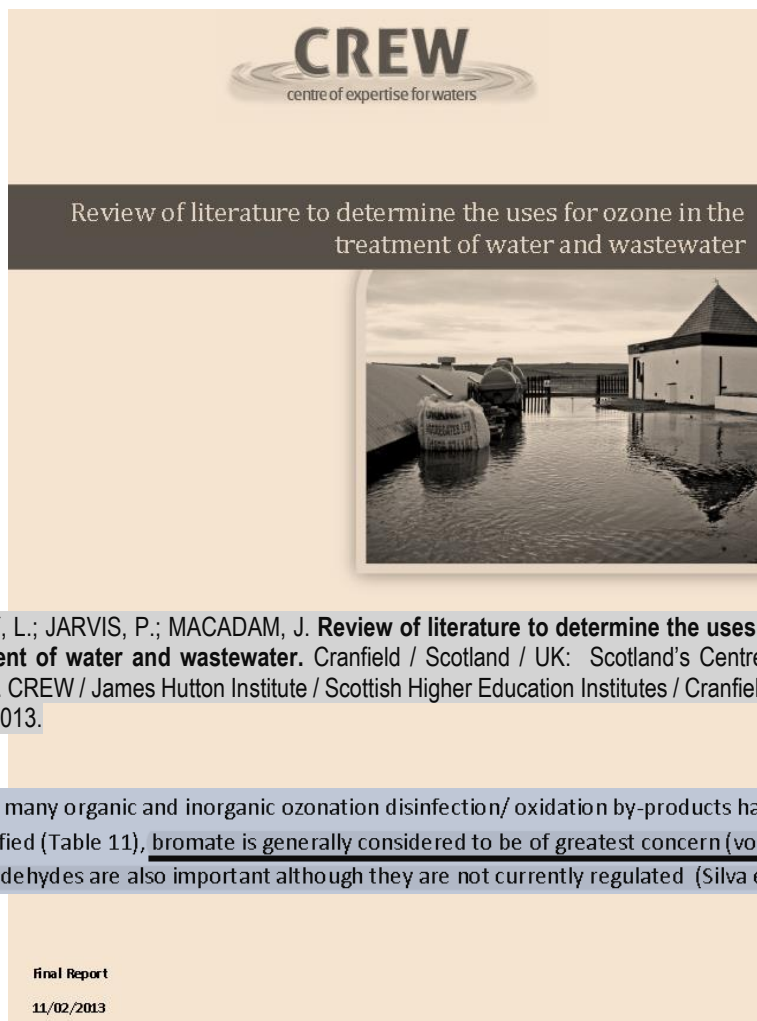


Table 5.8: Other chemical and physical criteria for swimming pools and spa pools

Parameter	Maximum criteria
Bromate (disinfection by-product of bromine/ozone pools)	0.02 mg/L



Como já citado, a publicação de AVERY, JARVIS, MACADAM (2013) ressalta que **o bromato**, quando da utilização da ozonização, **é geralmente considerado de maior preocupação** (VON GUNTEN, 2003a, b) e que os aldeídos também são importantes, embora não sejam regulamentados atualmente (SILVA, DANIEL, BRUNING, RULKENS, 2010).



AVERY, L.; JARVIS, P.; MACADAM, J. **Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater.** Cranfield / Scotland / UK: Scotland's Centre of Expertise for Waters. CREW / James Hutton Institute / Scottish Higher Education Institutes / Cranfield University. 74p. 11/02/2013.

While many organic and inorganic ozonation disinfection/ oxidation by-products have been identified (Table 11), bromate is generally considered to be of greatest concern (von Gunten, 2003) and aldehydes are also important although they are not currently regulated (Silva et al., 2010; Table

Final Report

11/02/2013

3- AS POSSÍVEIS ROTAS DE FORMAÇÃO DO BROMATO

3.1- Informações iniciais

Um das primeiras publicações indicando a rota de formação de bromato (BrO_3^-) pelo processo de ozonização foi “*Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate*” (HAAG, HOLGNÉ, 1983).

Essa publicação, de 38 anos passados, apresenta **somente uma rota para formação de bromato pelo processo de ozonização**, a chamada “rota direta”, nesse caso o processo de oxidação é de responsabilidade exclusiva do ozônio (O_3), atualmente já existe conhecimento consolidado das chamadas rotas alternativas com participação do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$).

A pesquisa de HAAG, HOLGNÉ (1983) apresenta algumas **não conformidades** que são contrárias a conhecimentos já consolidados, em função disso a utilização de informações do artigo devem ser sempre comparadas com as novas pesquisas. A seguir será apresentado partes da publicação e confrontada as informações com pesquisas mais recentes.

Pág. 261 (HAAG, HOLGNÉ, 1983)

position of O_3 via reactions 1 and 2 is observed. The maximum intermediate HOBr concentration is greater the lower the pH. In the presence of organic matter, HOBr reacts to form bromo organics. **Thus, more bromoform was produced with humic acid at pH 6.1 than at pH 8.8.** The

O artigo misturou formação de **bromofórmio (CHBr_3)** com formação de **bromato (BrO_3^-)**. Essa publicação é a **única** que trata de “bromofórmio” e “bromato” no mesmo artigo envolvendo **a utilização de ozônio**.

O **bromofórmio** é um trihalometano (THM ou TAM), subproduto da desinfecção, que é originário do processo de oxidação de ácidos de húmicos. O **bromato** é um subproduto da desinfecção, cuja formação, é originária quando do uso do ozônio como oxidante no meio aquoso.

A maior parte do carbono orgânico presente em ambientes aquáticos naturais está na forma de substâncias húmicas (SH), são formadas pela degradação química e biológica de resíduos de vegetais e de animais e da atividade de síntese de microrganismos [MACEDO, 1997; THURMAN (1985), THURMAN, MALCOLM (1981) apud DANTAS, PASCHOALATO, MONTANHA, TRIMAILOVAS, 2008; MACEDO, 2017). O principal percussor da formação de THM's é o chamado **ácido húmico**, citado por HAAG, HOLGNÉ (1983).

Se o HClO (ácido hipocloroso) ($E^\circ_{\text{RED}} = 1,48$ mV) consegue oxidar o ácido húmico, o O_3 (ozônio) ($E^\circ_{\text{RED}} = 2,08$ mV) e $\text{OH}\bullet$ (radical hidroxil) ($E^\circ_{\text{RED}} = 2,80$ mV) irão oxidá-lo mais rapidamente pois o E°_{redox} (potencial padrão redox) é muito maior.

Não existe no meio aquoso o ácido húmico quando se utiliza o ozônio no processo de oxidação, ou seja, é praticamente impossível encontrar ácido húmico.

Logo, se não existe o precursor no meio aquoso (ácido húmico), como vai se formar o “bromofórmio (CHBr₃)” junto com o Bromato (BrO₃⁻) na utilização do ozônio (processo de ozonização)?

Outra afirmação completamente desprovida de sustentação científica, trata-se da formação do bromofórmio em quantidades maiores **em pH 6,1 do que em pH 8,8.**

Em seu estudo pioneiro, ROOK (1974) apud MACEDO (1997, 2017, 2019) e apud SANTOS (2013) demonstrou que **a formação de THM é maior para valores de pH mais altos, especialmente na faixa de 8,0 a 10,0** tendo explicado que o aumento da concentração de TAM para valores maiores de pH se justificava pela reação de formação ser catalisada em meio de caráter básico.

Como já citado, os estudos de ROOK (1974) comprovaram que o aumento do pH provoca uma maior formação de THM, em função da reação clássica “halofórmica” ser catalisada por uma base, o que também foi comprovado pelos estudos de SYMONS, STEVENS, CLARK, et al. (1981), JOHNSON e JENSEN (1983) apud MACEDO (1997, 2017, 2019). Os estudos de KIM, CHUNG, SHIN, et al. (2002), verificando a formação de SPD (subprodutos da desinfecção) para águas superficiais de rios coreanos concluíram **que a taxa de formação de THM foi aumentada conforme foi elevado o valor do pH da amostra.**

Afirma DI BERNARDO, DANTAS (2005) que *“o aumento do pH concorre PARA O INCREMENTO da CONCENTRAÇÃO de TAMs e AHAs; a maior parte dos demais SPDs diminui com o aumento do pH.”*

Sem nenhuma dúvida os autores HAAG, HOLGNÉ (1983) **não realizaram** uma revisão bibliográfica sobre a interferência do pH na formação de THM’s, pois referências de 1974, 1981 já tinham comprovado o efeito do pH na formação de THM’s.

Outra não conformidade clara do artigo é sobre um **experimento preliminar** que utiliza ozonização de uma solução de ácido hipobromoso (HBrO), para relacionar a formação de bromato (BrO₃⁻), situação que não ocorreria, por exemplo, com água de uma piscina.

A afirmação do experimento preliminar foi utilizada para uma conclusão completamente equivocada, logicamente, **com interesse comercial de preservar a utilização do O₃ (ozônio) sem questionamentos sobre a formação de bromato e/ou nível de Br⁻ (brometo) na água que sofrerá ozonização.** Veja a seguir a imagem de parte do artigo e a afirmação citada anteriormente, ressaltando que, **os grifos em amarelo**, não são de responsabilidade do autor desse review.

Results and Discussion

Formulation of the Reaction Model. Figure 1 gives typical results of a preliminary experiment. The continuous ozonation of an initially bromide-free HOBr solution yields not only BrO₃⁻ but also considerable amounts of Br⁻ (at pH 8). This phenomenon is not simply the result of

O referente artigo, foi enviado **ao autor desse review em março/2021, junto com um documento.** O artigo de HAAG, HOLGNÉ (1983) estava anexo a e-mail, **novamente, os grifos em amarelo, já constavam** no parágrafo do referido artigo. Parte do texto do e-mail transcrito *ipsis litteris*:

“Sobre o que foi mencionado de formação de bromatos na água, isto não se aplica a piscinas na prática, pois esta formação se dá com maior intensidade em pH acima de 8 (como todos sabem, uma piscina não deve trabalhar com pH nesta faixa).” (março/2021) (grifo nosso)

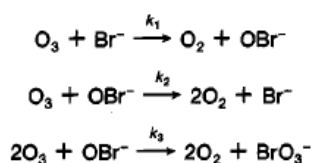
Obs.: A partir desse momento preserva-se **o nome do responsável pelo envio do e-mail e a empresa que ele representa**, em função do debate central ser uma discussão técnica. Mas, caso haja interesse de divulgação basta solicitar.

Inicialmente, cabe ressaltar que nenhuma transcrição do texto original do artigo foi apresentada ou enviada, é nítida **que o autor do parágrafo**, confundiu o experimento com uma **“solução de ácido hipobromoso (HBrO)”** com a **“água de uma piscina”** para relacionar com o pH 8.

Nota-se sem nenhuma dúvida que o **autor do parágrafo se confunde novamente**, quando entende que **HIPOBROMITO (BrO⁻) é a mesma coisa que BROMETO (Br⁻)**. Veja, a seguir, como chega-se à conclusão dessa nova não conformidade.

Qual a explicação química para comprovar a afirmação de HAAG, HOLGNÉ (1983) que a formação de bromato (BrO₃⁻) está relacionada ao pH maior que 8 na ozonização de uma solução de ácido hipobromoso (HBrO)?

As equações propostas por HAAG, HOLGNÉ (1983) para formação de bromato (BrO₃⁻):



A formação de uma nova substância tem como partida uma outra substância química!!

Nesse caso, está se discutindo **a formação de bromato (BrO₃⁻)** e tem como referência um **experimento preliminar** com a **solução de ácido hipobromoso (HBrO)** que reage com O₃ (ozonização).

A **substância de partida** indicada pelo HAAG, HOLGNÉ (1983), nas equações, é o **brometo (Br⁻)** e existe a afirmação no texto do artigo **“The continuous ozonation of an initially bromide-free”**, ou seja, não existia na solução inicial nenhuma concentração de brometo (Br⁻).

Nota-se uma clara incoerência, se era uma solução livre de brometo (Br⁻), como afirma o texto do artigo: como seria formado o **hipobromito (BrO⁻)**, que é a substância de partida, necessária para o ozônio reagir e formar o **bromato (BrO₃⁻)**?

Logo, em função da ausência de brometo (Br⁻) a única forma de formar **bromato (BrO₃⁻)** na reação com ozônio é existir no meio aquoso o **íon BrO⁻ (hipobromito)**, conforme reações indicadas por HAAG, HOLGNÉ (1983), no caso de uma solução da HBrO.

Como aumentar a quantidade de BrO⁻ (hipobromito) no meio aquoso para formar mais BrO₃⁻ (Bromato)? Por que HAAG, HOLGNÉ (1983) indicou o pH acima de 8?

Afirma HAAG, HOLGNÉ (1983) “...the pKa of HBrO (pKa = 8.8...” , isso significa que, nesse pH na solução existe 50% de HBrO (ácido hipobromoso) não ionizado e 50% de BrO⁻ (hipobromito). Atualmente é considerado o pKa do ácido hipobromoso na faixa de 8,5-8,6, considerando um Ka = 2 x 10⁻⁹ (25º).

Em pH = 8 existe somente 20% de íons hipobromito (BrO⁻) no meio aquoso [veja imagem do Quadro 111 (MACEDO, 2019). Essa quantidade de hipobromito é pouca para o O₃ (ozônio) reagir e formar quantidades maiores de BrO₃⁻ (bromato). Logo, a indicação de **aumento de pH** por HAAG, HOLGNÉ (1983) é função de que ocorreria um incremento no meio aquoso da quantidade de íons BrO⁻ (hipobromito), que é a substância de partida necessária para possibilitar uma maior probabilidade de formação de BrO₃⁻ (Bromato), também, segundo HAAG, HOLGNÉ (1983).

DESINFECÇÃO--SUBSTÂNCIAS-QUÍMICAS-E-SISTEMAS.....PISCINA--ÁGUA-&-TRATAMENTO-&-QUÍMICA
 JORGE-MACÊDO

QUADRO-111--Porcentagem-de-HBrO-e-BrO⁻-em-função-do-pH-(Ka_{HBrO}-25°C=-2,5.10⁻⁹).

pH	HBrO-(%)	BrO ⁻ -(%)	pH	HBrO-(%)	BrO ⁻ -(%)
3,60	99,999	0,001	8,60	50	50
6,38	99,4	0,6	8,69	45	55
6,91	98	2	8,78	40	60
7,22	96	4	8,87	35	65
7,41	94	6	8,97	30	70
7,60	91	9	9,08	25	75
7,78	87	13	9,20	20	80
7,85	85	15	9,56	10	90
8,00	80	20	9,80	6	94
8,12	75	25	9,98	4	96
8,23	70	30	10,29	2	98
8,33	65	35	10,82	0,6	99,4
8,43	60	40	13,60	0,001	99,999
8,51	55	45			

Fonte: MACEDO, 2019.

Fica muito claro, que o responsável pelo parágrafo encaminhado em março/2021, **se equivocou na tentativa de vincular a formação de BrO₃⁻ em águas de piscinas com o pH maior que 8, utilizando como referência um experimento preliminar em uma solução de HBrO (ácido hipobromoso).**

A preocupação da **formação de bromato (BrO₃⁻)**, por exemplo, em águas com finalidade de ser potável e/ou águas de piscinas, está vinculada **a concentração inicial no meio aquoso do íon Br⁻ (brometo) e não na presença de hipobromito (BrO⁻).**

Como já ressaltai, nesse experimento preliminar de HAAG, HOLGNÉ (1983) não existia brometo (Br⁻) na solução utilizada.

Faça uma avaliação no quadro acima, nota-se que na faixa de pH 7,2-7,8 a concentração de **íon hipobromito (BrO⁻) varia de 4 a 13%**, valores que não levariam a formação de **bromato (BrO₃⁻)** em níveis considerados perigosos a saúde pública.

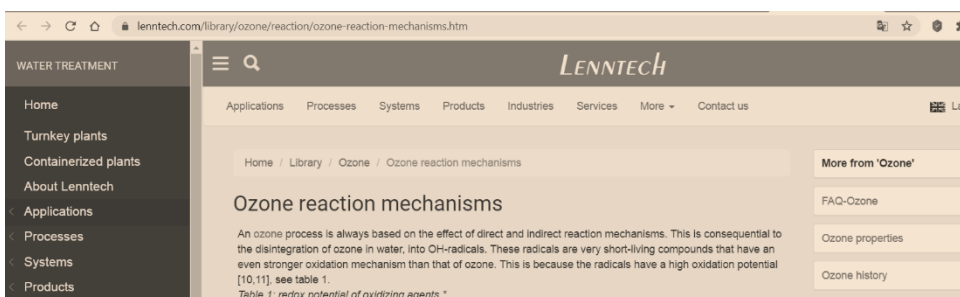
A formação de **bromato (BrO₃⁻)** pela chamada via direta da oxidação por O₃ (ozônio) necessariamente **exige a presença do íon hipobromito (BrO⁻) para formar o bromato**

(BrO_3^-), em função dessa exigência HAAG, HOLGNÉ (1983), citou que, a formação ocorre no caso da **ozonização de uma solução de HBrO (ácido hipobromoso)** somente em pH acima de 8, novamente, nesse experimento preliminar **não existia o brometo (Br⁻)** no meio aquoso.

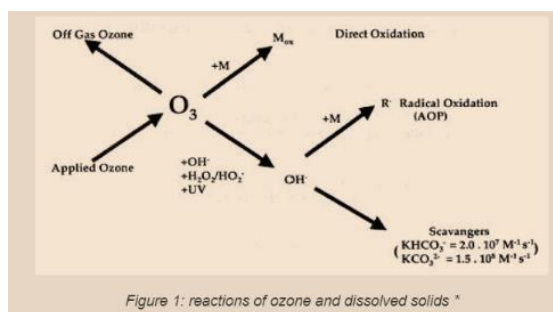
Em resumo, o responsável pelo parágrafo encaminhado em março/2021, confundiu **“água de piscina COM solução de HBrO (ácido hipobromoso)”** e **“íon brometo (Br⁻) COM íon hipobromito (BrO⁻)”**.

O mesmo autor do texto/parágrafo citado anteriormente, encaminha um novo e-mail em **05/04/2021**, com a indicação de um site, para reafirmar/comprovar as suas posições: <https://www.lenntech.com/library/ozone/reaction/ozone-reaction-mechanisms.htm>.

Como sempre, para ser coerente, **visita-se o link indicado**, na procura de informações sobre o mecanismo de formação de bromato (BrO_3^-), encontra-se uma série de informações sem nenhuma sustentação científica e apresenta um **infográfico/fluxograma da reação de ozônio com sólidos dissolvidos** (imagem a seguir), o que não tem nada relacionado com as informações de interesse no dito debate, **a formação de bromato (BrO_3^-)**.



<https://www.lenntech.com/library/ozone/reaction/ozone-reaction-mechanisms.htm>



A palavra **bromato (BrO_3^-) é proibida** nas informações do site. O que existe sobre os subprodutos da desinfecção do ozônio é a frase: **“Disinfection byproduct formation is minimal (mainly When bromine is absent)”**. O texto **está errado**, pois, **bromine (bromo)** é diferente de **bromide (Brometo – Br⁻)**, o **elemento bromo não existe no meio aquoso**. Qual é o nome do subproduto da desinfecção? Infelizmente o referido site **não traz nenhuma informação que possa ser aproveitada** como referência bibliográfica, no que tange, sobre **ozônio e a formação de bromato**, inclusive se mostra tendencioso quando omite informações, indica referências por números entre [], veja o link a seguir, no final do texto **não existe qualquer citação da referência bibliográfica**.



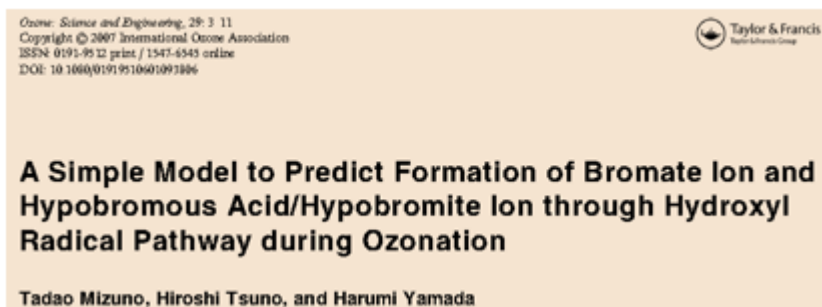
<https://www.lenntech.com/library/ozone/comparison/ozone-disinfectants-comparison.htm>

Other benefits of ozone application are:

- No remaining tastes or odors after treatment
- Disinfection byproduct formation is minimal (mainly when bromine is absent)
- Ozone can remove disinfection byproduct precursors (substances that introduce disinfection byproduct formation)

Em novo e-mail do mesmo remetente, em 12/04/2021, encaminha em anexo o artigo ***“A Simple Model to Predict Formation of Bromate Ion and Hypobromous Acid/Hypobromite Ion through Hydroxyl Radical Pathway during Ozonation”***, publicado no periódico *“Ozone: Science and Engineering”*, em 2007, o Jornal *“International Ozone Association”*.

Inicialmente, **é importante ressaltar**, que o texto do referido artigo de 2007, **confirma a contribuição do radical hidroxil (OH•) varia de 70% a 100%**, respectivamente, **para a formação de bromato**, conhecimento já consolidado pela comunidade científica mundial.



an empirical approach in previous research (Westerhoff et al., 1998; Mizuno et al., 2005). In this research, the contribution of hydroxyl radical to bromate ion formation was estimated to be 70% and almost 100%, respectively.

MIZUNO, T., H. YAMADA, AND H. TSUNO. Formation of Bromate Ion through Radical Pathway in a Continuous-Flow Reactor. *Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association*. v.26. pp.573–584. 2004. (OBS: Na citação os autores confundiram o ano dessa publicação, não é 2005 e sim 2004, veja a seguir)

WESTERHOFF, P.; SONG, R.; AMY, G.; MINEAR, R. Numerical Kinetic Models for Bromide Oxidation to Bromine and Bromate., *Water Research*. v.32. pp.1687–1699. 1998.

A publicação de MIZUNO, YAMADA, TSUNO (2007), ressalta a **contribuição do radical hidroxil (OH•)** varia de 70% a 100%, respectivamente, **para a formação de bromato**, essa informação é vinculada a um artigo científico dos mesmos autores, muda somente o ano da publicação e a ordem de citação [MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2004)], em resumo são os mesmos que homologam a sua afirmação de 2004.

No texto apresentado a seguir, segundo MIZUNO, YAMADA, TSUNO (2007), além, dessas duas vias, ressalta que foi demonstrado que o íon bromato **é formado através da única via do radical hidroxil** (MIZUNO, YAMADA, TSUNO, 2004). Considera os autores em 2007, que nas reações **tanto do ozônio quanto do radical hidroxil**, o ácido hipobromoso e íon hipobromito **são considerados compostos-chaves** porque seu equilíbrio ($pK_a = 8,8$) afeta a formação do íon bromato.

compounds in the direct ozone pathway. In addition to these two pathways, it has been shown that bromate ion is formed through the only hydroxyl radical pathway (Mizuno et al, 2005). In both ozone and hydroxyl radical reactions, hypobromous acid and hypobromite ion are considered key compounds because their equilibrium state ($pK_a = 8.8$) affects the formation of bromate ion.

Com relação aos autores do artigo MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007), entende-se que, estavam em uma das fases do Alzheimer, pois ESQUECERAM DE DETALHES, que eles mesmo publicaram:

i) que a formação de BrO_3^- (bromato) pelo radical Hidroxil (OH•) **NÃO TEM COMO SUBSTÂNCIA DE PARTIDA** o hipobromito (BrO^-), para alcançar o bromato (BrO_3^-), nessa rota o brometo (Br^-) vai direto para bromito (BrO_2^-);

ii) na publicação em 2004, no mesmo “*Journal of the International Ozone Association*”, no “abstract” e nas “conclusões” afirmam os autores que: a) “Descobriu-se que a formação do íon bromato depende da via da reação radical”; b) “portanto, conclui-se que a reação do íon brometo com o radical hidroxila PREDOMINOU na reação geral do íon brometo para o íon bromato no reator de fluxo contínuo”.

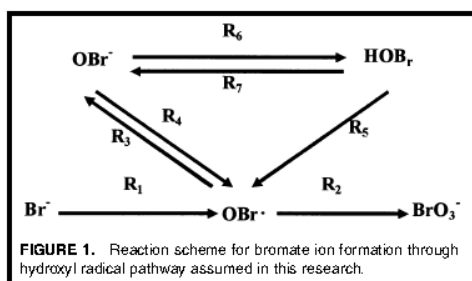
A substância de partida é o brometo (Br^-) quando do uso do ozônio **no tratamento de água potável e/ou de piscinas**, que pelo poder de oxidação do radical Hidroxil (OH•) vai diretamente a bromito (BrO_2^-) e depois a bromato (BrO_3^-).

O que chama a atenção é que são os mesmos autores da publicação de 2004, mas, MIZUNO, YAMADA, TSUNO (2007), simplesmente, se esqueceram em 2007 de informações tão importantes.

Como para MIZUNO, YAMADA, TSUNO (2007) o ácido hipobromoso e íon hipobromito podem ser considerados COMPOSTOS-CHAVES envolvidos na formação de BrO_3^- (bromato) para a rota do radical $\text{OH}\bullet$? Na rota do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) o caminho de oxidação NÃO passa pelo equilíbrio ácido hipobromoso/hipobromito.

Veja no próximo item as rotas possíveis de formação de Bromato (BrO_3^-), faça uma comparação com a rota apresentada por MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007).

A figura a seguir é a proposta de rotas para formação de BrO_3^- (bromato) segundo MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007), chama a atenção que, os autores não indicam quais são os agentes oxidantes envolvidos (O_3 e/ou $\text{OH}\bullet$), na imagem e sequer no texto.



Fonte: MIZUNO, TSUNO, YAMADA, 2007.

scheme assumed in this study is shown in Figure 1. Bromide ion is oxidized to bromine oxide radical (reaction rate R_1). Bromine oxide radical is converted to hypobromite ion (R_3), which is reversibly converted to bromine oxide radical (R_4). Bromine oxide radical is also converted to bromate ion (R_2). Hypobromite ion and hypobromous acid are in equilibrium state (R_6 and R_7). Hypobromous acid is converted to bromine oxide radical (R_5). In previous literature (von Gunten and

Nota-se que os autores MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007) no texto e na imagem estão tentando ofuscar/esquecer da rota do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) e transparecem que desejam valorizar somente a rota direta do ozônio (O_3) que passa HBrO/BrO^- .

Veja a tradução do título do artigo MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007): “Um modelo simples para prever a formação de íon bromato e ácido hipobromoso/íon hipobromito através do caminho do radical hidroxil durante Ozonização”, até no título existe a tentativa de indução a erro, ressalta-se que, na publicação de 2004, utilizada como referência bibliográfica claramente contesta o título do artigo de 2007.

Esses mesmos autores, em publicação de 2004, consideram que a contribuição do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) varia de 70% a 100%, respectivamente, para a formação de bromato e afirmam de forma taxativa que a “reação do íon brometo com o radical hidroxila PREDOMINOU na reação geral do íon brometo para o íon bromato” (MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2004).

Em resumo, os textos tentam ofuscar/esconder que o brometo (Br^-) é o fator importante para formação de BrO_3^- (bromato) quando da utilização de ozônio no tratamento de águas potáveis e/ou de piscinas, pois nessas águas não existe o ácido hipobromoso (HBrO), logo, não existe hipobromito (BrO^-).

A formação de bromato (BrO_3^-) pelo radical Hidroxil ($\text{OH}\bullet$) descaracteriza a afirmação da necessidade de pH alto (acima de 8) para formação do bromato (BrO_3^-), em função da alta taxa de reação (K) e do maior potencial padrão de oxirredução.

Por isso, os documentos (parágrafos) e artigos recebidos pelo autor desse review tentam sempre ligar a formação de bromato (BrO_3^-) ao equilíbrio de HBrO/BrO^- , que não existe da forma indicada na ozonização de água potável e/ou em águas de piscinas.

A formação de bromato (BrO_3^-) na rota do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) não passa por hipobromito (BrO^-). Nessa ozonização a formação de bromato (BrO_3^-) depende da presença

de Br⁻ (brometo) no meio aquoso, tem como **principais fatores**, para início do processo de oxidação, a alta taxa de reação (K) e o maior potencial de oxirredução do radical hidroxil (OH•).

OBS.: 1- A publicação de MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007) cita como referência HAAG, HOLGNÉ (1983), mas não ressalta em qualquer momento as não conformidades da publicação.

2- É importante informar que os autores do artigo MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007), também confundiram nas referências bibliográficas o ano de sua outra publicação. Nas referências bibliográficas é indicado o ano de publicação de 2005, mas, na consulta a publicação original nota-se que o ano de publicação é 2004, a seguir as imagens que comprovam o equívoco.

MIZUNO, TSUNO, YAMADA (2007)

REFERENCES

Mizuno, T., H. Yamada, and H. Tsuno, "Formation of Bromate Ion through Radical Pathway in a Continuous-Flow Reactor", *Ozone Sci. Eng.*, 26:573-584 (2005).

Prediction of Bromate Ion and Hypobromous Acid Formation January–February 2007 11

ORIGINAL:

Ozone: Science & Engineering >
The Journal of the International Ozone Association
Volume 26 2004 Issue 6

1148 Views | 0 CrossRef citations to date | Altmetric

Original Articles

Formation of Bromate Ion Through a Radical Pathway in a Continuous Flow Reactor

Tadao Mizuno, Harumi Yamada & Hiroshi Tsuno
Pages 573-584 | Received 01 Sep 2003, Accepted 01 Dec 2003, Published online: 10 Aug 2010

3.2- Rotas de formação de bromato (BrO_3^-)

São apresentados vários fluxogramas com formas diferentes, de autores, datas e periódicos diferentes, mas, todos indicam as mesmas rotas de formação de bromato (BrO_3^-).

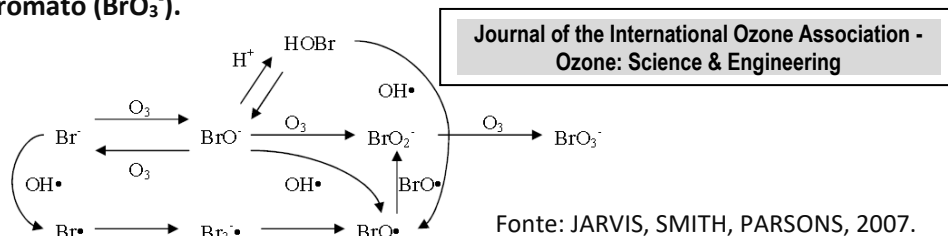
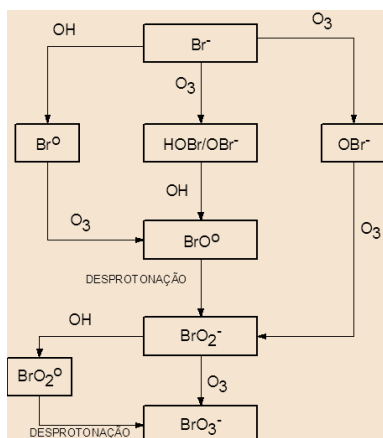


Figure 1. The pathways for bromate formation from bromide (adapted from Legube *et al.*, 2004).

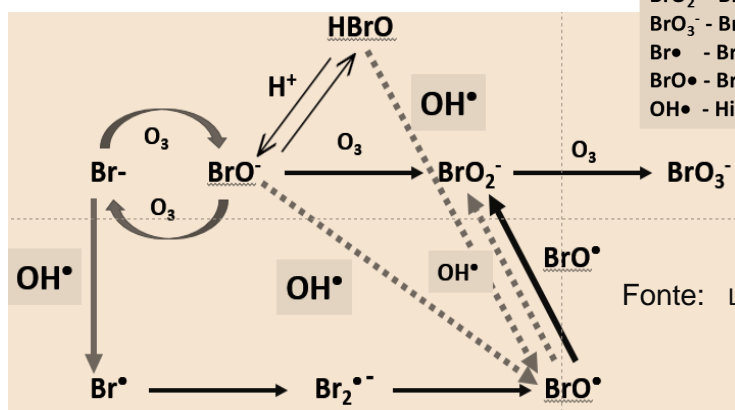


Fonte: VONGUNTER, BRUCHET, COSTENTIN (1996), SONG, et al. (1997) apud por RECKHOW, 1999; MACEDO, 2017,2019.

Caminhos da formação do bromato

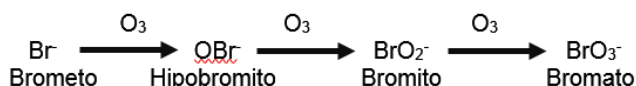
Legenda

- Br^- - Brometo
- BrO^- - Hipobromito
- BrO_2^- - Bromito
- BrO_3^- - Bromato
- $\text{Br}\bullet$ - Bromo radical
- $\text{BrO}\bullet$ - Bromo oxido radical
- $\text{OH}\bullet$ - Hidroxil radical



Fonte: LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004.

Todas as referências bibliográficas indicam que **a rota direta** de formação de BrO_3^- (bromato) **utilizando o ozônio (O_3)**, como agente oxidante, tem que passar por:



Nota-se de modo claro que a denominada **rota direta** necessita da presença de **BrO⁻ (hipobromito)** no meio aquoso, caso não exista o hipobromito no meio aquoso ela não ocorrerá. A forma de obter hipobromito é através da oxidação do **brometo (Br⁻)**, existente na água a ser tratada por ozonização, mas a taxa de reação (K) dessa oxidação **é muito, mas, muito baixa**, quando comparada com a taxa de reação (K) do radical hidroxil (OH[•]), veja no item a seguir.

3.2.1- A rota mais rápida para obtenção de bromato (BrO₃⁻) na utilização de ozônio no tratamento de água potável ou de águas de piscinas

O responsável pelo parágrafo enviado em março de 2021, ao autor desse review, **novamente comete um equívoco** quando defende que a rota mais importante e que mais forma BrO₃⁻ (Bromato) quando da utilização de ozônio é a denominada rota direta, com toda a oxidação de responsabilidade exclusiva do O₃ (ozônio).

Primeira pergunta:

*Como pode na formação de bromato a rota direta (oxidação por O₃) ser **mais rápida que a rota indireta via radical Hidroxil (•OH)**, se na direta o **Br (brometo)** tem que primeiro se transformar em íon **hipobromito (BrO⁻)** e depois se transformar em íon **bromito (BrO₂⁻)**?*

Na dita rota indireta o radical hidroxil (**•OH**) para formar **BrO₃⁻** tem como substância de partida o brometo (Br⁻) e não passa pelo **íon hipobromito (BrO⁻)**, chega diretamente a **bromito (BrO₂⁻)**. Os radicais indicados bromo radical (Br[•]), bromo oxido radical (BrO[•]) são partículas de meia vida curtíssima com altas taxas de reação (K), pois **NÃO** são **íons** como o hipobromito (BrO⁻), que é estável no meio aquoso. Esses radicais, como já citado, apresentam também taxa de reação (K) muito alta (Quadro 1). Essa informação vai se confirmar na próxima resposta porque o radical hidroxil (**•OH**) **é a rota mais importante na formação de bromato (BrO₃⁻) na presença de Br⁻ (brometo) na ozonização de águas potáveis e/ou de piscinas.**

Segunda pergunta:

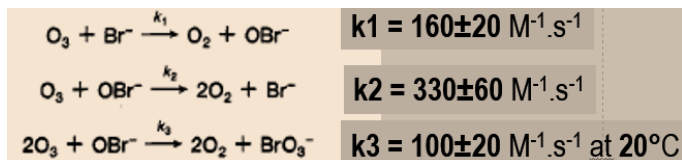
*Como pode ser a rota direta (oxidação por O₃) **mais eficiente e rápida que a rota indireta via radical Hidroxil (•OH)** para formação de bromato na presença de brometo (Br), se a taxa de reação do **radical Hidroxil (•OH)** em ordem de grandeza é 100.000.000 milhões (10⁸) vezes mais rápida??*

Um dos mecanismos de ação do ozônio é através da oxidação de compostos, pelos produtos da decomposição do ozônio, na presença de Br⁻ (brometo) principalmente devido aos **RADICAIS HIDROXIL (OH[•])**.

Esse radical é altamente reativo com **TAXAS DE REAÇÃO (K) NA FAIXA DE 10¹⁰ a 10¹³ M⁻¹.s⁻¹**. A meia vida dos radicais **HIDROXIL (OH[•])** é de apenas **ALGUNS MICROSSEGUNDOS NA ÁGUA**, portanto, as concentrações dos mesmos serão sempre menores que **10⁻¹² mol/L**. (1,7 x 10⁻¹¹ g = 0,00000000017 g) (DANIEL, BRANDÃO,

GUIMARÃES, LIBÂNIO, DE LUCAS, 2001; LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004; DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Segundo HAAG, HOLGNÉ (1983), os valores a seguir são das taxas de reação (K) do ozônio (O₃) com os íons Br⁻ (brometo), OBr⁻ (hipobromito) para formar o BrO₃⁻ (bromato). Os valores apresentados são confirmados por outras referências bibliográficas.



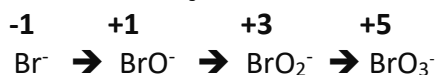
QUADRO 1- Taxa de reação (K) de reações químicas

Reactions	Rate (or equilibrium*) constants
HOBr ↔ BrO [•] + H ⁺	K _a = 10 ^{-8.6} (*)
O ₃ + Br ⁻ → BrO [•] + O ₂	160 M ⁻¹ .s ⁻¹
O ₃ + BrO [•] → Br ⁻ + 2 O ₂	330 M ⁻¹ .s ⁻¹
O ₃ + BrO [•] → BrO ₂ [•] + O ₂	100 M ⁻¹ .s ⁻¹
O ₃ + BrO ₂ [•] → BrO ₃ ⁻ + O ₂	> 10 ⁵ M ⁻¹ .s ⁻¹
HO [•] + OBr ⁻ → BrO [•] + OH ⁻	4.5 10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹
HO [•] + HOBr → BrO [•] + H ₂ O	2 10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹
2 BrO [•] + H ₂ O → BrO ₂ [•] + BrO [•] + 2 H ⁺	4.9 10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹
Br ⁻ + HO [•] ↔ BrOH ⁻	k = 10 ¹⁰ M ⁻¹ .s ⁻¹ k' = 3.3 10 ⁷ M ⁻¹ .s ⁻¹
BrO [•] → Br [•] + OH ⁻	4.2 10 ⁶ s ⁻¹
Br [•] + Br ⁻ → Br ₂ [•]	10 ¹⁰ M ⁻¹ .s ⁻¹
Br ₂ [•] + BrO [•] → BrO ₂ [•] + 2 Br ⁻	8 10 ⁷ M ⁻¹ .s ⁻¹
2 BrO [•] + H ₂ O → BrO ₂ [•] + BrO [•] + 2 H ⁺	4.9 10 ⁹ M ⁻¹ .s ⁻¹
O ₃ + BrO ₂ [•] → BrO ₃ ⁻ + O ₂	> 10 ⁵ M ⁻¹ .s ⁻¹

Fonte: LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004.

Br⁻ - Brometo
 BrO[•] - Hipobromito
 BrO₂[•] - Bromito
 BrO₃⁻ - Bromato
 Br[•] - Bromo radical
 BrO[•] - Bromo oxido radical
 OH[•] - Hidroxil radical

N° de oxidação do bromo



Nota-se que, a ordem de grandeza da taxa de reação do ozônio (O₃) é de 10² enquanto a ordem de grandeza do radical hidroxil (OH[•]) para a formação de bromato (BrO₃⁻) é da ordem de 10¹⁰, a diferença de grandeza é de no mínimo 10⁸.

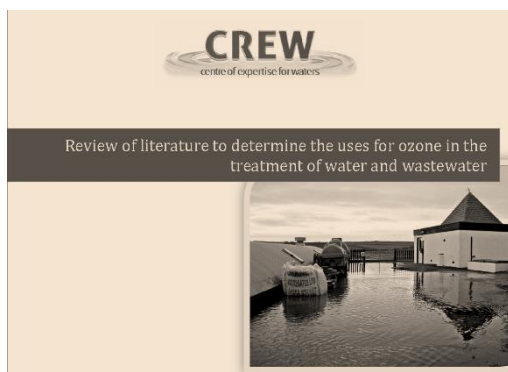
Em resumo o radical hidroxil (OH[•]) reage, em ordem de grandeza, 100 milhões de vezes mais rápido que o O₃ (ozônio), logo, tem prioridade de reação para formar o BrO₃⁻ (Bromato).

Ainda, no e-mail recebido em 05/04/2021, do mesmo autor do parágrafo transcrito anteriormente, como a imagem de parte do e-mail fica muito pequena na dimensão da página desse texto, veja a transcrição *ipsis litteris* de um parágrafo:

*...O que acontece é que, apesar da reação indireta ser milhões de vezes mais rápida (como você observou corretamente), **ELA OCORRE BEM MENOS QUE A REAÇÃO DIRETA.** E, novamente, é dependente do pH. Os estudos mostram que com pH mais alto você tem um decaimento do ozônio mais rápido (justamente pela formação dos OH). Isto já é conhecimento pacificado por quem estuda ozônio. (grifo nosso)*

Em resumo, **EXISTE DESEJO DE NÃO INFORMAR** que o **brometo (Br^-)** é o fator importante para formação de BrO_3^- (bromato) quando da utilização de ozônio no tratamento de águas potáveis e/ou de piscinas, apesar que, nessas águas **não existe o ácido hipobromoso (HBrO)**, logo, **não existe íon hipobromito (BrO^-)**.

Em pH baixo, mais ácido hipobromoso (HBrO) permanece totalmente associado aos prótons, o que impede a formação de um **importante intermediário o hipobromito (BrO^-)** na via de **formação do bromato (BrO_3^-)**. Em pH mais alto, a formação do **hipobromito (BrO^-)** é favorecida (AVERY, JARVIS, MACADAM, 2013).



AVERY, L.; JARVIS, P.; MACADAM, J. **Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater.** Cranfield / Scotland / UK: Scotland's Centre of Expertise for Waters. CREW / James Hutton Institute / Scottish Higher Education Institutes / Cranfield University. 74p. 11/02/2013.

Page 28

pH: As the pH of the water is increased during ozonation, more bromate is formed. At low pH, more hypobromous acid remains fully associated with protons, which prevents the formation of an important intermediary (BrO^-) in the bromate formation pathway. At higher pH, the formation of this compound is favoured. Hydroxyl radical formation is also promoted at high pH due to the increased concentration of hydroxyl ions present (Song et al., 1997; Siddiqui et al., 1998). Bromate formation has been shown to increase from $10 \mu\text{g/L}$ at pH 6.5 to $50 \mu\text{g/L}$ at pH 8.2 (Legube et al., 2004) whilst Krasner et al. (1994) observed a 60 % decrease in bromate formation for each drop in pH unit. The ozonation pH is the best way of

Ressalta-se novamente:

a- A formação de bromato (BrO_3^-), na presença de brometo (Br^-), pela rota do radical Hidroxil (OH^\bullet) **descaracteriza a afirmação da necessidade de pH alto (acima de 8)**, por não precisar da presença do íon hipobromito (BrO^-), pela **alta taxa de reação (K)** e do **maior potencial padrão de oxirredução**.

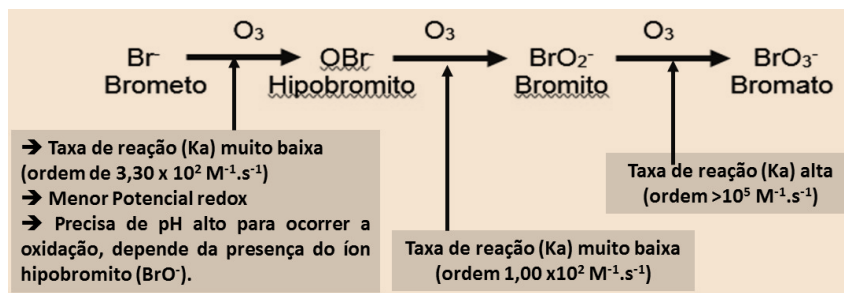
b- Por isso, os documentos (parágrafos) e artigos que foram ENCAMINHADOS ao autor desse review, sempre tentavam vincular a formação de bromato (BrO_3^-) ao equilíbrio de HBrO/BrO^- , que não existe na **ozonização de água potável e/ou em águas de piscinas**.

c- A formação de bromato (BrO_3^-) na rota do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) **não passa por hipobromito (BrO^-)**.

d- O Brometo (Br^-) é oxidado diretamente a bromito (BrO_2^-). Nessa rota a formação de bromato (BrO_3^-) **depende da presença de Br^- (brometo)** no meio aquoso, tendo como **principais fatores** a alta taxa de reação (K) e o maior potencial de oxirredução do radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$), independente de pH estar acima de 8.

Imagens de partes de fluxograma/infográfico de algumas rotas de formação de bromato (BrO_3^-) no tratamento de ozônio em águas potáveis e/ou águas de piscinas.

Fluxograma/Infográfico de formação de bromato (BrO_3^-) **pela linha direta, oxidação por (O_3)**.



Fluxograma/Infográfico de formação de bromato (BrO_3^-) **pela linha indireta, oxidação por radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$)**.



Fonte: VONGUNTER, BRUCHET, COSTENTIN (1996), SONG, et al. (1997) apud adaptado RECKHOW, 1999; Adaptado MACEDO, 2017, 2019; Adaptado JARVIS, SMITH, PARSONS, 2007; Adaptado LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004.

Para se manter **a linha de pensamento e a coerência**, a seguir, será apresentado inúmeras **referências bibliográficas** sobre a via que é prioritária na formação de bromato (BrO_3^-), **todas as referências são desvinculadas do interesse comercial**, de pesquisadores, artigos/dissertações/tese, periódicos e épocas **diferentes**.

Nas referências indicadas a seguir, nota-se de modo inequívoco, que as conclusões **são completamente contrárias as afirmações apresentadas na transcrição anterior**

(transcrição *ipsis litteris*) o que comprova que o emissor do e-mail **novamente está equivocado nas suas conclusões**, segundo ele, tem como base **conhecimento pacificado** por quem estuda ozônio.

Ressalta-se novamente, **não foi encaminhado nenhuma parte de texto original e/ou quaisquer dos artigos consegue sustentar o dito conhecimento pacificado**.

No trabalho publicado por MIZUNO, YAMADA, TSUNO (2004), no “**Journal of the International Ozone Association**” no “*abstract*” e nas “*conclusões*” afirmam que:
a) “*Descobriu-se que a formação do íon bromato depende da via da reação radical*”; b) “*portanto, conclui-se que a reação do íon brometo com o radical hidroxila PREDOMINOU na reação geral do íon brometo para o íon bromato no reator de fluxo contínuo*”.

Formation of Bromate Ion Through a Radical Pathway in a Continuous Flow Reactor
Tadao Mizuno, Harumi Yamada & Hiroshi Tsuno
Pages 573-584 | Received 01 Sep 2003, Accepted 01 Dec 2003, Published online: 10 Aug 2010

2004

Ozone: Science & Engineering >
The Journal of the International Ozone Association
Volume 26, 2004 - Issue 6

ABSTRACT

concentration (0 ~ 0.5 mM). The formation of bromate ion was found to depend on radical reaction pathway, because the amount of bromate ion formed increased bromide ion with hydroxyl radical. Therefore, it is concluded that the reaction of bromide ion with hydroxyl radical dominated in the overall reaction from bromide ion to bromate ion in the continuous flow reactor.

Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association

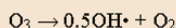
Volume 29, Issue 6, 2007 pages 429-442

2007

Modelling Bromate Formation During Ozonation

Peter Jarvis^{1*}, Rosie Smith² and Simon A. Parsons¹

The modelling of ozone consumption has taken a number of different approaches. A basic model assumes that the hydroxyl radical alone is responsible for the conversion of bromide to bromate as it has been estimated that the hydroxyl radical contributes between 70-100 % of the total bromate formation (Mizuno *et al.*, 2007). This relationship is dependent on the conversion of ozone to hydroxyl radicals at different pH:



MIZUNO, T.; TSUNO, H.; YAMADA, H. A simple model to predict formation of bromate ion and hypobromous acid/hypobromite ion through hydroxyl radical pathway during ozonation. *Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association*. v.29. n.1. pp.3-11. 2007.

MIZUNO, T.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Formation of bromate ion through a radical pathway in a continuous flow reactor. *Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association*. v.26. n.6. pp.573-584. 2004.

Um modelo básico assume que o RADICAL HIDROXIL SOZINHO é responsável pela conversão de brometo para bromato, pois foi estimado que O RADICAL HIDROXIL CONTRIBUI ENTRE 70-100% DA FORMAÇÃO TOTAL DE BROMATO (Mizuno *et al.*, 2007). Esta relação é dependente da conversão de ozônio em radicais hidroxila em diferentes pH. (grifo nosso)

OBS.: É importante ressaltar que as afirmações citadas, são de grupos de pesquisadores diferentes, de épocas, de países diferentes, em três artigos publicados no “Jornal da Associação Internacional de Ozônio”, em edições diferentes do periódico “Ozone: Science & Engineering”.

Veja outra referência bibliográfica, nesse caso, uma tese defendida para alcançar o título de PhD.

FORMATION OF BROMATE AND OTHER
BROMINATED DISINFECTION BYPRODUCTS DURING
THE TREATMENT OF WATERS USING A HYBRID
OZONATION-MEMBRANE FILTRATION SYSTEM August 2011
McMaster University

MOHAMMADREZA MOSLEMI

A Thesis Submitted to the School of Graduate Studies
in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree Doctor of Philosophy

2011

Pág. 68

reacts with molecular ozone in a complex set of reactions to form bromate. As such, both direct and indirect pathways play a role in bromate formation; however the rate constants for the reaction of hydroxyl radical with bromide are appreciably greater than that of those involving molecular ozone and it has been also shown that the contribution of $\cdot\text{OH}$ to bromate formation is more significant compared to that of molecular ozone (Mizuno et al., 2004; von Gunten and Oliveras, 1998). It is reported that in Milli-Q water, almost 70% of bromate formation occurs through $\cdot\text{OH}$ mediated oxidation reactions and the remaining 30% depends on the molecular ozone reactions (Ozekin et al., 1998).

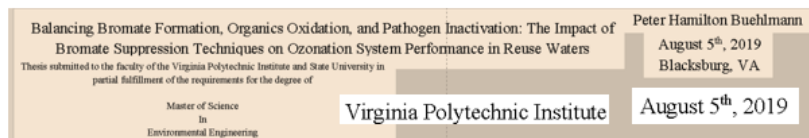
Como assim, ambas as vias direta e indireta desempenham um papel na formação do bromato; no entanto, as constantes de velocidade para a reação do radical hidroxila com o brometo são apreciavelmente maiores do que aquelas envolvendo o ozônio molecular e **TAMBÉM FOI MOSTRADO QUE A CONTRIBUIÇÃO DO $\text{OH}\cdot$ PARA A FORMAÇÃO DO BROMATO É MAIS SIGNIFICATIVA EM COMPARAÇÃO COM A DO OZÔNIO MOLECULAR** (Mizuno et al., 2004; Von Gunten, Oliveras, 1998). É relatado que na água Milli-Q, **QUASE 70% DA FORMAÇÃO DE BROMATO OCORRE POR MEIO DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO MEDIADAS POR $\text{OH}\cdot$ E OS 30% RESTANTES DEPENDEM DAS REAÇÕES DE OZÔNIO MOLECULAR** (Ozekin et al., 1998).

MIZUNO, T.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Formation of bromate ion through a radical pathway in a continuous flow reactor. **Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association**. v.26. pp.573-584. 2004.

VON GUNTEN, U.; OLIVERAS, Y. Advanced oxidation of bromide-containing waters: Bromate formation mechanisms. **Environmental Science and Technology**. v.32. pp.63-70. 1998.

OZEKIN, K.; WESTERHOFF, P.; AMY, G. L.; SIQQIQUI, M. Molecular ozone and radical pathways of bromate formation during ozonation. **Journal of Environmental Engineering**. v.124. pp.456-462. 1998.

Essa nova referência bibliográfica é um trabalho para alcançar o título de “*Master Science*” em Engenharia de Meio Ambiente (BUEHLMANN, 2019).



2.2 Reactions of Ozone in Water
Pág. 7

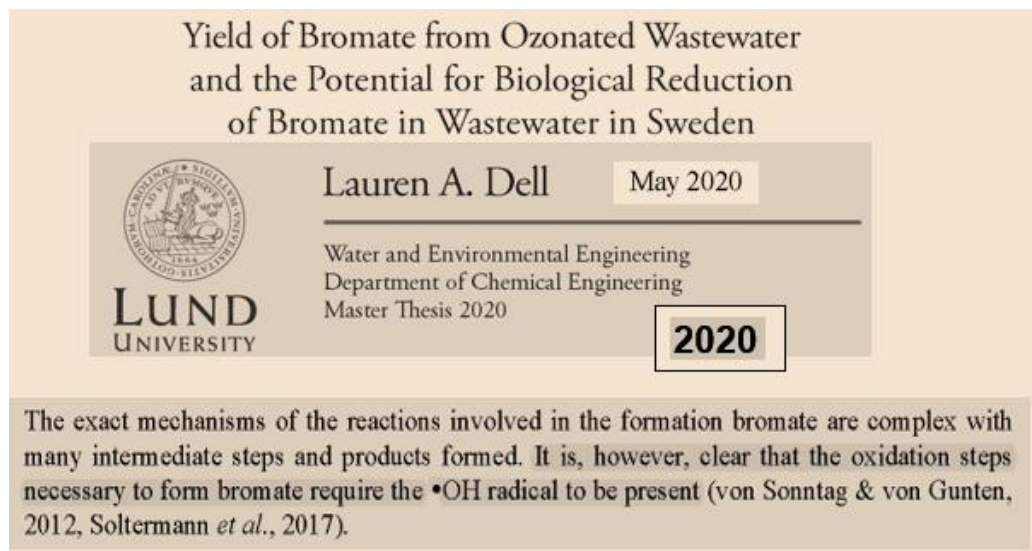
2019

Upon application to process water, aqueous ozone reacts to form products such as hydroxyl radicals (OH•) through autocatalytic decay or through reactions with organic and inorganic constituents in the water matrix. OH• are short lived molecules with an extremely high oxidative reactivity, oxidizing compounds quickly ($k \approx 10^{8-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Rosario-Ortiz et al. 2008). OH•, the most reactive species in water and wastewater treatment, is the primary actor in advanced oxidation processes (AOPs). Direct reactions between ozone and organics allow for large increases in biodegradable organic matter (BOM) and can generate large amounts of OH•. These reactions mostly occur within the first few seconds of the process and this phase is referred to as instantaneous ozone decay (IOD). Generating radicals through ozone-organic matter reactions (OH• initiation) during IOD in turn allow for a greater number of organics to be oxidized by OH•, some of which are ozone-refractory. These organics can either generate further radicals (OH• propagation) or end the radical chain reactions (OH• termination) through OH• scavenging.

Fonte: BUEHLMANN, 2019.

Após a aplicação na água de processo, O OZÔNIO AQUOSO REAGE PARA FORMAR PRODUTOS COMO OS RADICAIS HIDROXILA (OH•) por meio de decadência autocatalítica ou por meio de reações com constituintes orgânicos e inorgânicos na matriz da água. OH• são moléculas de vida curta com uma reatividade oxidativa extremamente alta, oxidando compostos rapidamente ($k \approx 10^{8-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Rosario-Ortiz et al. 2008) OH•, A ESPÉCIE MAIS REATIVA NO TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO, É O PRINCIPAL ATOR NOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (AOPS). As reações diretas entre o ozônio e os orgânicos permitem grandes aumentos na matéria orgânica biodegradável (BOM) e PODEM GERAR GRANDES QUANTIDADES DE OH•. Essas reações ocorrem principalmente nos primeiros segundos do processo e esta fase é conhecida como decadência instantânea do ozônio (IOD). A geração de radicais por meio de reações de ozônio-matéria orgânica (iniciação OH•) durante o IOD, por sua vez, permite que um maior número de orgânicos sejam oxidados pelo OH•, alguns dos quais são refratários ao ozônio. Esses orgânicos podem gerar mais radicais (propagação de OH•) ou encerrar as reações em cadeia de radicais (terminação de OH•) por meio de eliminação de OH•.

Essa referência é a defesa de “*Master Thesis*” em Engenharia de Água e Meio Ambiente.



...É, no entanto, claro que as etapas de oxidação necessárias para formar bromato **requerem que o radical $\bullet\text{OH}$ ESTEJA PRESENTE.**

VON SONNTAG, C.; VON GUNTEN, U. **Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment** (2 ed.). Glasgow: IWA Publishing. 320p. 2012.

SOLTERMANN, F.; ABEGGLEN, C.; TSCHUI, M.; STAHEL, S.; VON GUNTEN, U. Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. **Water Research**. v.116. n.1. pp.76-85. 2017.

A próxima publicação é, de 2019, para alcançar o título de “*Master of Science*” em Engenharia Ambiental, levanta uma questão muito importante quanto ao processo de desinfecção envolvendo o ozônio (O_3).

Balancing Bromate Formation, Organics Oxidation, and Pathogen Inactivation: The Impact of Bromate Suppression Techniques on Ozonation System Performance in Reuse Waters

August 5th, 2019
Blacksburg, VA

Peter Hamilton Buehlmann

Thesis submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of

Master of Science
In
Environmental Engineering

2019

2.7 Disinfection

Disinfection within the ozonation system is dependent on ozone exposure alone, and not exposure from OH^\bullet . While OH^\bullet reactions do result in cellular and viral inactivation, their relative concentrations within the treatment process are far too low to allow for any meaningful disinfection. Disinfection credits are granted to utilities for maintaining ozone residuals at a

A DESINFECÇÃO dentro do sistema de ozonização DEPENDE APENAS DA EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO, e NÃO DA EXPOSIÇÃO AO OH^\bullet . Embora as reações OH^\bullet resultem em inativação celular e viral, suas concentrações relativas no processo de tratamento são muito baixas para permitir qualquer desinfecção significativa.

O material do Ministério da Saúde do Canadá (CANADA, 2018), ressalta que, embora o OH^\bullet (radical hidroxil) seja um oxidante extremamente poderoso, confirma de modo inquestionável **que o OH^\bullet DESEMPENHA UM PAPEL MENOR NA DESINFECÇÃO EM RELAÇÃO AO O_3** por causa de sua alta reatividade com compostos orgânicos e inorgânicos na fonte de água (PEYTON, BELL, GIRIN, LEFAIVRE, SANDERS, 1998; ACERO, VON GUNTEN, 2001).



Health
Canada Santé
Canada

Your health and
safety... our priority.

Votre santé et votre
sécurité... notre priorité.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality

© Her Majesty the Queen in Right of Canada, as represented by the Minister of Health, 2018

Guideline Technical Document

Bromate

Adams, 1973). Although OH^\bullet is an extremely powerful oxidant, it plays a minor role in disinfection relative to O_3 because of its high reactivity with both organic and inorganic compounds in source water (Peyton et al., 1998; Acero and von Gunten, 2001).

Se o ozônio for **preferencialmente consumido** na reação para formação de **bromato (BrO_3^-)**, de acordo com a “teoria” do emissor do e-mail, vinculada a transcrição *ipsis litteris* apresentada anteriormente, **surge a pergunta**:

Como será realizada a desinfecção do meio aquoso se o ozônio (O_3) **for consumido PREFERENCIALMENTE** na formação do BrO_3^- ??


4- A APLICAÇÃO DO OZÔNIO DE MODO A REDUZIR A FORMAÇÃO DE BROMATO

4.1- Informações importantes

Fica muito claro de forma inequívoca que a **formação de bromato (BrO_3^-)** em função da ozonização de águas **para fins potáveis e/ou de águas de piscinas** passa pela presença do **íon brometo (Br^-) no meio aquoso**. Sendo levado pelo **Radical Hidroxil (OH^\bullet)**, em função do maior potencial de oxirredução e altíssima taxa de reação (K), diretamente a **Bromito (BrO_2^-)**.

A primeira exigência para utilização da ozonização no **tratamento de água potável e em águas de piscinas** é o monitoramento da quantidade (concentração) **íons brometos (Br^-) no meio aquoso**.

A Nova Zelândia, **há mais de 16 anos**, nos documentos “*Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2008)*” e “*Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2018)*” propõe que, **antes da ozonização**, a concentração máxima de brometo não deve exceder **0,006 mg/L (6 $\mu\text{g/L}$)**.



4. The bromate concentration in the treated water does not exceed a concentration of 0.01 mg/L. This can be determined by direct measurement of bromate or by showing that the bromide concentration in the water before **ozonation** does not exceed 0.006 mg/L. Bromate is potentially

82 Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)

Water suppliers must meet the following requirements.

2. The bromate concentration in the treated water does not exceed a concentration of 0.01 mg/L. This can be determined by direct measurement of bromate or by showing that the bromide concentration in the water before ozonation does not exceed 0.006 mg/L.
Bromate is potentially a Priority 2a determinand (see section 8.3.3).

66 Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2018)

A concentração de bromato na água tratada não excede a concentração de 0,01 mg/L. Isso pode ser determinado por medição direta de bromato ou **MOSTRANDO QUE A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO NA ÁGUA ANTES DA OZONIZAÇÃO NÃO EXCEDE 0,006 mg/L (6 µg/L)**.

Em publicação de pesquisa de Doutorado na França (WOLF, 2019), afirma que: **“para níveis de Br⁻ (Brometo) acima de 50-100 µg/L, a formação de bromato já se tornou um problema”**.

Inactivation of waterborne viruses by ozone: Kinetics and mechanisms



Camille WOLF

2019

Présentée le 9 août 2019

à la Faculté de l'environnement naturel, architectural et construit
Laboratoire de chimie environnementale
Programme doctoral en génie civil et environnement

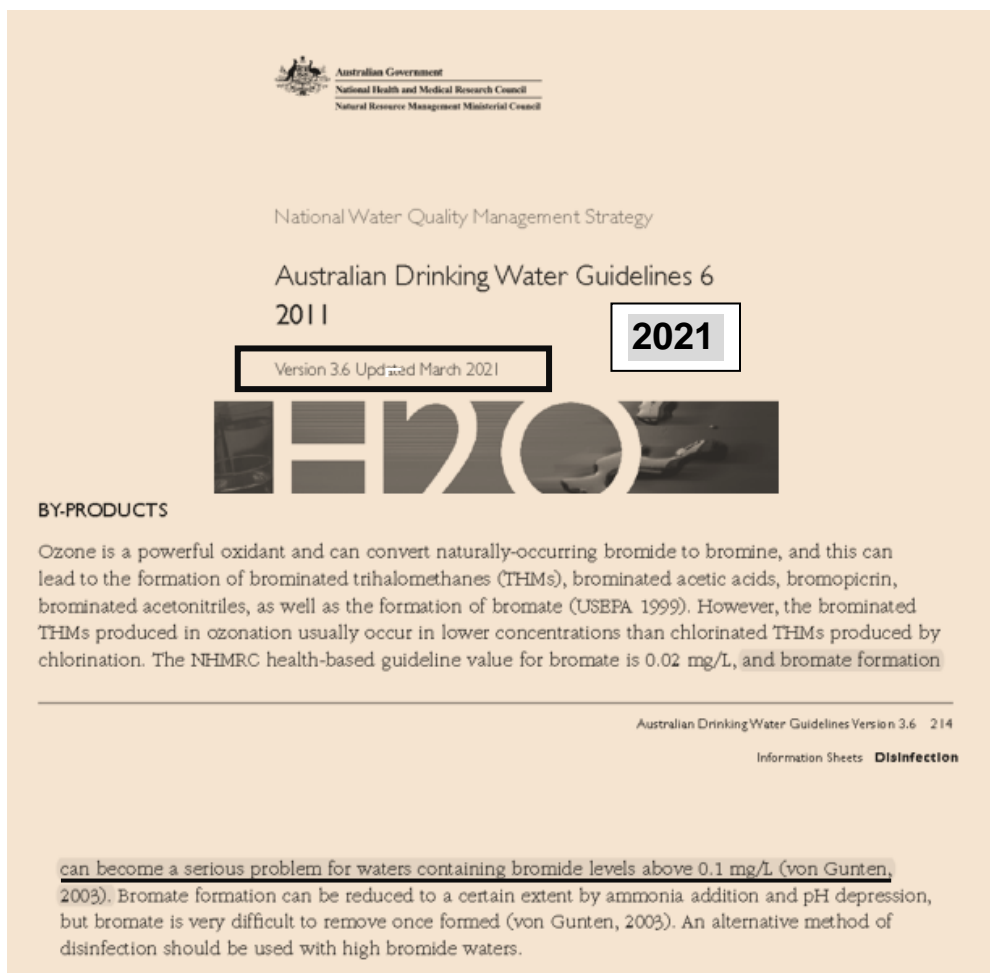
Pág.27

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

1.2.3 Disinfection by-products

(BrO₃⁻) because of its carcinogenic effects. The maximum contaminant level has been established to 10 µg l⁻¹ by EU and USEPA. For Br⁻ levels above 50-100 µg/l, bromate formation become already a problem. To miti-

A Austrália através do documento **“Australian Drinking Water Guidelines 6/2011 - version 3.6 Updated March 2021”**, indica que a formação de bromato (BrO₃⁻) pode se tornar **um problema sério para águas contendo níveis de brometo (Br⁻) acima de 0,1 mg/L (100 µg/L)** [VON GUNTEN (2003a, b) apud AUSTRALIA, 2021].



Australian Government
National Health and Medical Research Council
Natural Resource Management Ministerial Council

National Water Quality Management Strategy

Australian Drinking Water Guidelines 6
2011

Version 3.6 Updated March 2021

2021

BY-PRODUCTS

Ozone is a powerful oxidant and can convert naturally-occurring bromide to bromine, and this can lead to the formation of brominated trihalomethanes (THMs), brominated acetic acids, bromopicrin, brominated acetonitriles, as well as the formation of bromate (USEPA 1999). However, the brominated THMs produced in ozonation usually occur in lower concentrations than chlorinated THMs produced by chlorination. The NHMRC health-based guideline value for bromate is 0.02 mg/L, and bromate formation

Australian Drinking Water Guidelines Version 3.6 214
Information Sheets **Disinfection**

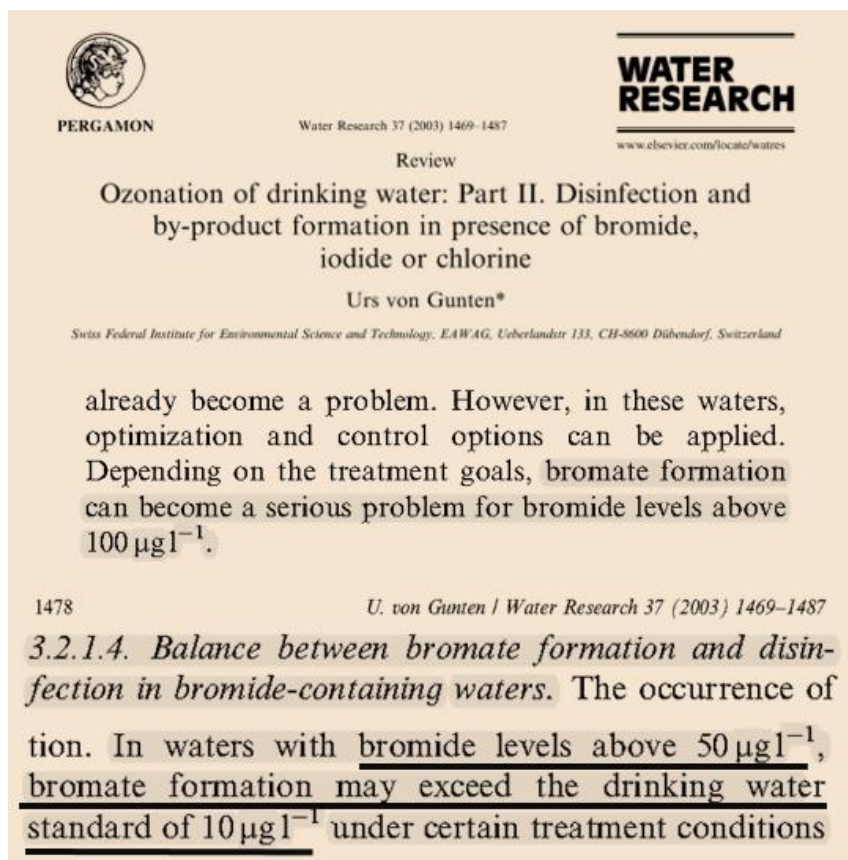
can become a serious problem for waters containing bromide levels above 0.1 mg/L (von Gunten, 2003). Bromate formation can be reduced to a certain extent by ammonia addition and pH depression, but bromate is very difficult to remove once formed (von Gunten, 2003). An alternative method of disinfection should be used with high bromide waters.

A referência AUSTRALIA (2021) indica que, a água com valor **acima de 0,1 mg/L (100 µg Br/L) de brometo é considerado um sério problema**, essa afirmação tem como referência a VON GUTEN (2003b), essa consideração é função de que o VMP da sua legislação é 20 µg BrO₃⁻/L.

REFERENCES Australian Drinking Water Guidelines Version 3.6 216

von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37: 1469-1487.

Mas, ao consultar a informação na referência original (imagem a seguir) considera VON GUNTEN (2003a, b), além da informação citada, ressalta-se que, o **nível de brometo(Br⁻) acima de 50 µg/L** leva a formação de bromato (BrO₃⁻) **em concentração acima do valor considerado** como referência de 10 µg BrO₃⁻/L.



O artigo publicado no “*Journal of the International Ozone Association*”, indica que, durante a ozonização, a conversão de brometo (Br⁻) em bromato (BrO₃⁻) é de ordem usual entre 10-50% da concentração inicial de brometo [SONG, DONOHOE, MINEAR, WESTERHOFF, OZEKIN, AMY (1996) apud JARVIS, SMITH, PARSONS, 2007].

Sugere ainda, que até 30 µg/L de bromato (BrO₃⁻) podem se formar a partir de um concentração média de brometo (Br⁻) de 100 µg/L. O valor 30 µg/L de bromato (BrO₃⁻) é significativamente maior a concentração do bromato de referência, 10 µg/L. Isso equivale a uma taxa média de conversão de 20,5% de brometo em bromato em termos da concentração de brometo (Br⁻) [AMY, SIDDIQUI, ZHAI, DEBROUX (1994) apud JARVIS, SMITH, PARSONS, 2007].

Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association

Volume 29, Issue 6, 2007 pages 429-442

Modelling Bromate Formation During Ozonation

Peter Jarvis^{1*}, Rosie Smith² and Simon A. Parsons¹

PÁG.3

1) Bromide concentration


Given that bromide is oxidised by ozone to bromate, an increase in bromide inevitably leads to an increase in bromate for a constant ozone dose and contact time (Legube *et al.*, 2004). Conversion of bromide to bromate is usually between 10-50 % during ozonation (Song *et al.*, 1996). Typical concentrations of bromide in

et al. (1994) have suggested that up to 30 µg/L of bromate can form from an average bromide concentration of 100 µg/L – significantly above the target bromate concentration of 10 µg/L. This equates to a 20.5 % conversion rate of bromide to bromate in terms of Br. Groundwater sources can have particularly high bromide

A referência bibliográfica do ano de 2013 (AVERY, JARVIS, MACADAM, 2013), também **confirma as informações que foram disponibilizadas em épocas anteriores**, o que comprova que as publicações sobre a questão envolvendo “a formação de bromato” quando da utilização do ozônio, **são coerentes e tem sustentação científica.**

CREW
centre of expertise for waters

Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater



- **Bromine concentration:** given that bromide is oxidised by ozone to bromate, an increase in bromide leads to an increase in bromate for a constant ozone dose and contact time (Legube et al., 2004). Conversion of bromide to bromate is relatively high (typically between 10-50 %), with higher conversions observed in summer compared with winter (Song et al., 1996). Typical concentrations of bromide in natural waters usually range from 30-200 µg/L,

Final Report
11/02/2013

(Legube et al., 2004). Amy et al. (1993) approximated that up to 30 µg/L of bromate can form from a bromide concentration of 100 µg/L, which is a similar conversion ratio to that seen by others. High bromide in water sources can result from road run-off, ingress by saline

al., 2005). General rules for bromide containing waters are that those containing <20 µg/L of bromide do not present a problem for bromine-derived DBP's, whilst waters containing >100 µg/L of bromide are likely to cause significant bromate problems (von Gunten 2004a). Data

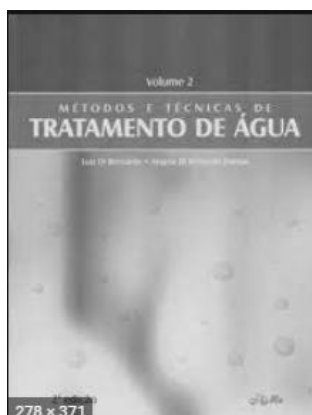
O artigo publicado por GELINET, CROUE, GALEY, LAPLANCHE, LEGUBE (1998), ressaltava que, já era **muito conhecido/sabido que quanto maior o teor de brometo, maior a formação de bromato**, se aumenta o teor de brometo (Br^-) vai formar mais bromato (BrO_3^-).

A survey conducted on the Oise River has shown that the bromide concentration ranged from 40 µg/L (winter period) to 80 µg/L (summer period). If it is already well known that higher the bromide content, higher the bromate formation, our work has also pointed out that even a small increase of the bromide concentration from 80 to 95 µg/L (15 µg/L of bromide spiked as KBr) can significantly impact the bromate formation (same experimental conditions) that, as an example, increased from 16 to 27 µg/L for C.t of 10 at 21 °C.

4.2- A utilização do ozônio de forma a reduzir a probabilidade de formação de bromato (BrO_3^-)

A utilização eficiente do O_3 (ozônio) em tratamento de água potável e/ou águas de piscinas devem ser realizada **em pH o mais baixo possível, entre 6 e 7**, faixa de predominância do ozônio molecular.

A DESINFECÇÃO dentro do sistema de ozonização depende apenas da exposição ao ozônio (O_3), e não da exposição ao radical OH^\bullet . Embora as reações OH^\bullet resultem em inativação celular e viral, suas concentrações relativas no processo de tratamento são muito baixas para permitir qualquer desinfecção significativa (BUEHLMANN, 2019).



DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol.2. – Cap.16 - Desinfecção e Oxidação.** São Carlos: Rima Editora. 1565p. 2005.

Cap.16 Desinfecção e Oxidação

1251

O ozônio é efetivo em valores de pH relativamente baixos e, acima de um valor crítico de pH, contribui para aumentar a formação de SPD's (SubProdutos da Desinfecção) com uso posterior de cloro. (grifo nosso)

Em geral, para os valores de pH entre 6 e 7, faixa em que o ozônio molecular predomina sobre os RLH (Radicais Livres Hidroxila), os SPD's são de natureza diferente daqueles formados em valores elevados de pH em função da presença de RLH. (grifo nosso)

Segundo JUNG, HONG, KWON, KANG (2017) apud GALDEANO, WILHELM, GOULART, TONON, et al. (2018) **em valores de pH acima de 8,0, o ozônio é rapidamente decomposto** devido à presença de íons hidroxil.

A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O_3 dose, salinity, pH, and temperature

Chemical Engineering Journal 312 (2017) 30–38

Youmi Jung, Eunkyung Hong, Minhwan Kwon, Joon-Wun Kang

Effect of water temperature and pH on the concentration and time of ozone saturation

At pH values above 8.0, ozone is rapidly decomposed due to the presence of hydroxyl ions (JUNG et al., 2017).

Segundo KIM, YOUSEF, KHADRE (2003) apud FERREIRA, ALENCAR, ALVES, RIBEIRO, SILVA (2017) **os valores de pH mais altos causam decomposição rápida de ozônio e a formação de radicais hidroxil (OH•)**. Portanto, quando o pH do meio muda, as mudanças ocorrem na eficácia de ozônio durante o processo de sanitização, estão relacionados a mudanças na taxa de decomposição do ozônio (KIM; YOUSEF; KHADRE, 2003; DI BERNANDO; DANTAS, 2005). **A estabilidade do ozônio na água diminui à medida que o pH do meio aumenta**, e quando o pH é superior a 8,0, quase metade do valor introduzido ozônio se decompõe em várias formas intermediárias oxigenadas em 10 min [KIM; YOUSEF; DAVE (1999), WYSOK; URADZIŃSKI; GOMÓKA-PAWLICHKA (2006) apud FERREIRA, ALENCAR, ALVES, RIBEIRO, SILVA, 2017].

Influence of pH on the efficacy of ozonated water to control microorganisms and its effect on the quality of stored strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.)

Ciência e Agrotecnologia, 41(6):692-700, Nov/Dec. 2017

Wallas Felipe de Souza Ferreira¹, Ernandes Rodrigues de Alencar^{1*}, Hanna Alves¹, Jaqueline Lamounier Ribeiro¹, Caroline Rosa da Silva¹

for the pH levels of 3.0, 6.5 and 8.7, respectively. According to Kim, Yousef and Khadre (2003), aqueous media with higher pH values cause rapid decomposition of ozone and the formation of hydroxyl radicals (OH). Therefore, when the pH of the medium changes, the changes in the efficacy of ozone during the sanitization process are related to changes in the ozone decomposition rate (Kim; Yousef; Khadre, 2003; Di Bernardo; Dantas, 2005). The stability of ozone in water decreases as the pH of the medium increases, and when the pH is higher than 8.0, nearly half of the introduced ozone decomposes into several intermediate oxygen forms within 10 min (Kim; Yousef; Dave, 1999; Wysok; Uradziński; Gomóka-Pawlichka, 2006).

A pesquisa referente a um doutorado em 2002, já afirmava, que, **a redução de pH de 8,5 para 7,5 e 6,5 reduz a formação de bromato (BrO₃⁻) em 30% e 80% respectivamente (CHAO, 2002)**.

ROLE OF HYDROXYL RADICALS AND HYPOBROMOUS ACID REACTIONS ON

BROMATE FORMATION DURING OZONATION

A Dissertation Presented in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree
Doctor of Philosophy

by ARIZONA STATE UNIVERSITY


Peng-Fei Chao

December 2002

ABSTRACT

Acid addition to lower water pH from ambient (8.2) to 7.5 and 6.5 reduces bromate formation by 30% and 80%, respectively. In comparison, adding ammonia reduces bromate formation up to 60% and 85% at pH

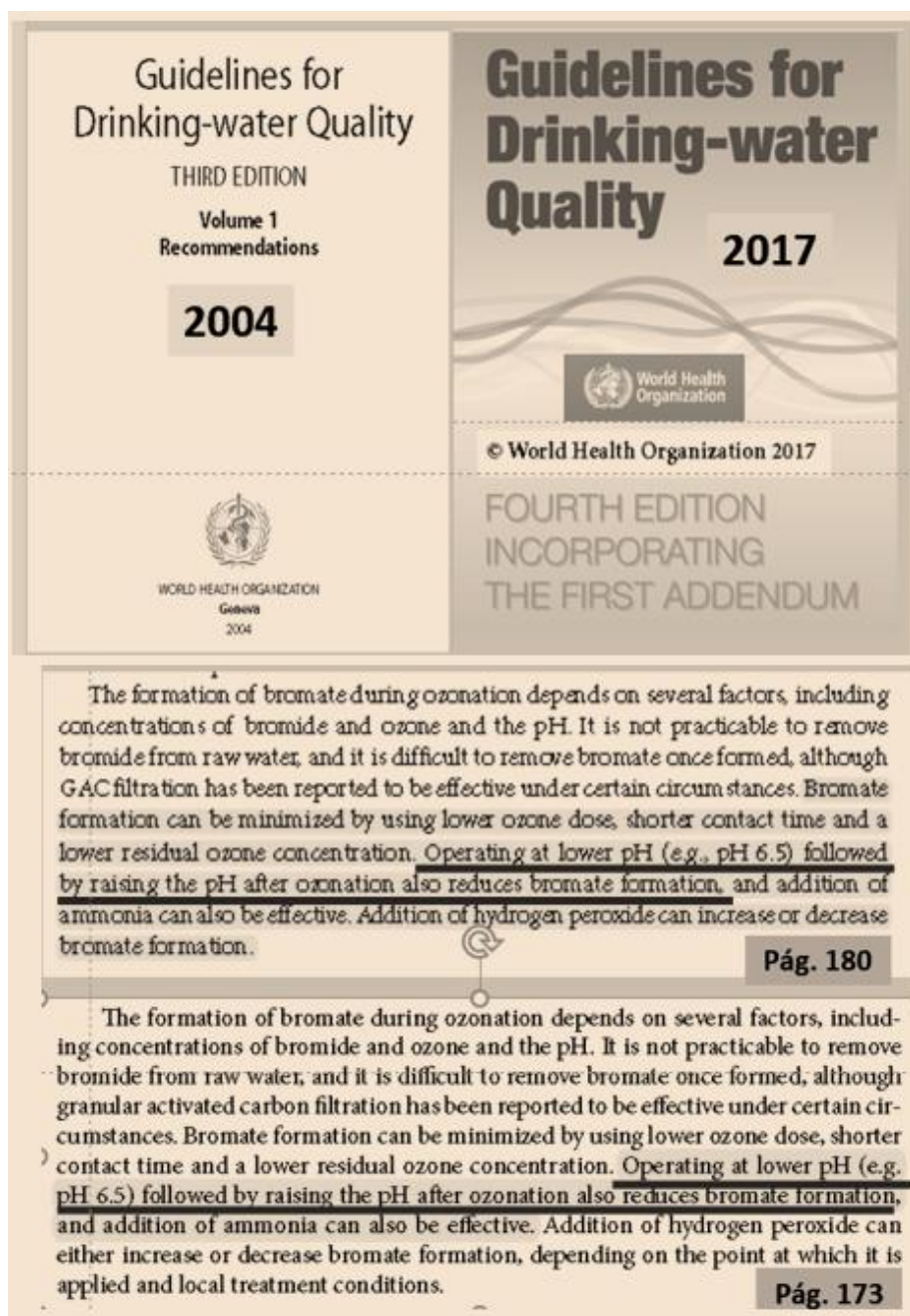
A referência AVERY, JARVIS, MACADAM (2013) indica que, a **formação de bromato aumentou de 10 µg/L em pH 6,5 para 50 µg/L em pH 8,2** (LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004), ressalta ainda, que, se observa uma diminuição de 60% na formação de bromato para cada queda na unidade de pH (KRASNER, GLAZE, WEINBERG, DANIEL, NAJM, 1993).



Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater

Siddiqui et al., 1998). Bromate formation has been shown to increase from 10 µg/L at pH 6.5 to 50 µg/L at pH 8.2 (Legube et al., 2004) whilst Krasner et al. (1994) observed a 60 % decrease in bromate formation for each drop in pH unit. The ozonation pH is the best way of

As referências “World Health Organization” (WHO, 2004, 2017) reproduzem as mesmas informações com textos idênticos, ressaltando que, a formação de bromato durante a ozonização depende de vários fatores, incluindo **concentrações de brometo e ozônio** e pH. **Não é praticável remover brometo da água bruta, e é difícil remover o bromato uma vez formado**, embora a filtragem de carvão ativado granular foi relatada como eficaz em certas circunstâncias. A formação de bromato pode ser minimizada com o uso de menor dose de ozônio, menor tempo de contato e uma concentração de ozônio residual mais baixa. **Operando em pH mais baixo (por exemplo pH 6,5) seguido pelo aumento do pH após a ozonização também reduz a formação de bromato**, e a adição de amônia também pode ser eficaz. A adição de peróxido de hidrogênio pode aumentar ou diminuir a formação de bromato, dependendo do ponto em que é adicionada e das condições de tratamento aplicadas e locais.



O Canadá através do “*Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document*” (CANADA, 2018), ressalta que, é geralmente aceito que **UMA REDUÇÃO DE 30–50% PODEM SER ALCANÇADA POR UNIDADE DE REDUÇÃO DE pH QUANDO O pH INICIAL ESTÁ ACIMA DE 7,5**. Como resultado, **a depressão do pH é uma estratégia de controle** que as concessionárias de água podem considerar para minimizar a formação de bromato, particularmente para água com baixa alcalinidade ou água submetida à adição de ácido antes do tratamento de coagulação aprimorado [SONG, WESTERHOFF, MINEAR, AMY (1997) apud CANADA, 2018].

<https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-bromate/bromate-2018-final-eng.pdf>

The image shows a page from a Canadian government document. At the top, there is a header with the Canadian flag, the text 'Health Canada / Santé Canada', and the slogan 'Your health and safety... our priority. / Votre santé et votre sécurité... notre priorité.' Below this, the title 'Guidelines for Canadian Drinking Water Quality' is displayed, along with the copyright notice '© Her Majesty the Queen in Right of Canada, as represented by the Minister of Health, 2018'. The page is identified as 'Guideline Technical Document' and 'Pág.18'. The main heading is 'Bromate'. The text on the page states: 'Researchers consistently report that bromate formation is reduced when pH is lowered. This occurs because the HOBr species, predominant below pH 8.8, is less readily oxidized by O₃ or OH⁻. It is generally accepted that a reduction of 30–50% can be achieved per unit decrease of pH when the initial pH is above 7.5. As a result, pH depression is a control strategy that water utilities can consider to minimize bromate formation, particularly for water with low alkalinity or water subjected to acid addition prior to enhanced coagulation treatment (Song et al., 1997).

Segundo DUNAHEE (2012) o aumento da estabilidade do ozônio em valores de pH mais baixo, **tem o benefício adicional de exigir um valor inicial mais baixo na dose de ozônio**, para atingir o mesmo nível de desinfecção em comparação com valores de pH mais elevados.

pathway. The increased ozone stability at lower pH values has the added benefit of requiring a lower initial ozone dose to achieve the same level of disinfection as compared to higher pH values.

A Austrália através do documento “*Australian Drinking Water Guidelines 6/2011 -version 3.6 Updated March 2021*”, indica a dificuldade de retirar/remover bromato depois de formado e indica como uma forma/alternativa viável para redução na formação de bromatos a depressão do valor do pH quando na ozonização.

2003). Bromate formation can be reduced to a certain extent by ammonia addition and pH depression, but bromate is very difficult to remove once formed (von Gunten, 2003). An alternative method of disinfection should be used with high bromide waters.

4.3- Conclusões

1- Inicialmente é importante ressaltar que nenhuma das afirmações desse review descaracteriza **a enorme capacidade de oxidação e desinfecção do O₃ (ozônio)**, apenas mostra com base em publicações científicas de pesquisadores diferentes, artigos/dissertações/teses diferentes, em periódicos diferentes e de épocas **diferentes**, que o O₃ (ozônio) para ser aplicado no tratamento de “água potável e/ou de piscinas” **exige condições específicas** para reduzir a probabilidade de formar Bromato (BrO₃⁻) e para não colocar em risco a saúde dos usuários. Não se deve simplesmente instalar o sistema gerador de ozônio e considerar que, está tudo resolvido/correto. O ozônio como todos os outros produtos químicos e ou sistemas de tratamento de “águas” **tem suas desvantagens do ponto de vista químico (é instável, não mantém residual – legislação pertinente determina concomitante residual de cloro e forma subproduto “muito tóxico” – o seu filho bromato)**.

2- Com base em todas as publicações científicas e **independentes de interesses comerciais**, confirma-se que **na utilização de ozônio no tratamento de “água potável e/ou de águas de piscinas”** a principal preocupação deve ser a presença de **íons Brometos (Br⁻)** que podem ser transformados em **íons Bromatos (BrO₃⁻)**.

A formação de bromato (BrO₃⁻) tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo (Br⁻), especialmente devido à meta desafiadora definida por legislação pertinente para a concentração máxima de bromato de 10 µg BrO₃⁻/L.

3- No processo de ozonização no tratamento de **águas para uso potável e/ou águas de piscinas** não existem dúvidas de que **a formação do íon bromato, na presença de Br⁻ (brometo), depende da via da reação com radical OH•** e que, a reação do íon brometo com o radical hidroxil predomina na reação geral para formar o íon bromato. Como não existe nesse caso a presença do equilíbrio HBrO/BrO⁻, se descarta **a afirmação da necessidade de pH alto (acima de 8) para formação do bromato (BrO₃⁻)**.

4- Como se reconhece, que, no tratamento de **águas para uso potável e/ou águas de piscinas a DESINFECÇÃO** do sistema de ozonização **depende fundamentalmente da exposição ao ozônio (O₃) e não da exposição ao radical OH•**.

Como **a estabilidade** do ozônio na água **diminui à medida que o pH do meio aumenta**, ou seja, **os valores de pH mais altos causam decomposição mais rápida de ozônio e a maior formação de radicais hidroxil (OH•)**.

Como **uma redução** na faixa de 30–50% **na formação de bromato (BrO₃⁻)** pode ser alcançada por unidade de redução de pH da água no processo de ozonização.

Como a depressão de pH de 8,5 para 6,5 chega a alcançar uma redução na formação de bromato (BrO₃⁻) em até 80%.

Como ocorre o aumento da estabilidade do ozônio em valores de pH mais baixo e ainda tem o benefício adicional de exigir um valor inicial mais baixo na dose de ozônio, para atingir o mesmo nível de desinfecção em comparação com valores de pH mais elevados.

INDICA-SE que, o tratamento por ozônio em águas para uso potável e/ou águas de piscinas deve ser aplicado **somente em pH na faixa de 6 a 7**. Considera-se, como valor ideal, **o pH de 6,5** de acordo com a indicação da WHO (2018) e CANADA (2018), para a garantia que o processo de desinfecção pelo ozônio será eficiente.

5- Como **não é praticável** remover brometo (Br⁻), é muito difícil remover o bromato (BrO₃⁻) uma vez formado, **a depressão do pH no momento da ozonização**, para o valor de pH 6,5, **é a melhor**

estratégia de controle na formação de bromato para minimizar a sua formação no tratamento por ozônio em águas para uso potável e/ou águas de piscinas.

6- Como a avaliação **analítica quantitativa** do bromato (BrO_3^-) em função da metodologia indicada tem um custo elevado, é muito mais simples e com menor custo controlar **o nível de brometo (Br-) previamente**, quando utilizando o tratamento por ozônio em águas para uso potável e/ou águas de piscinas.

7- No tratamento por ozônio em águas para uso potável e/ou águas de piscinas, a indicação das publicações para o VMP do nível de brometo (Br) varia entre 6 e 100 $\mu\text{g/L}$, sendo considerado um problema sério para a saúde pública em função de ser o precursor da formação de BrO_3^- (bromato) quando da utilização da ozonização.

Levando em consideração uma taxa de conversão de 20% de brometo (Br) em bromato (BrO_3^-) em termos da concentração de brometo (Br).

INDICA-SE que, em “águas para uso potável e/ou águas de piscinas”, para utilização do tratamento com ozônio (ozonização) (pH = 6,5), que o nível de Br (brometo) **seja previamente monitorado e não ultrapasse o valor de 60 $\mu\text{g/L}$** . A próxima publicação mostra a preocupação da IOA – International Ozone Association (IOA, 2018) com a questão do “bromato”.


Tag: bromate

International Ozone Association
Pan American Group (PAG)

AUGUST 21, 2018

IOA News – Minimizing Bromate Formation

Posted on August 21, 2018 by John Huizenga



It did not take long for me as someone new to the ozone industry to target Bromate formation as one of the big challenges of water treatment for drinking. We can use ozone to remove multiple toxic pollutants, but in the process run the risk of forming a new one that is challenging to remove. I came to the IOA conference with some questions in the back of my mind and was glad for the opportunity to attend the workshop on “Bromate Formation and Minimization Strategies” by Eric Wert. Bromates are toxic chemical compounds formed in the chemical reaction between bromides and ozone and other oxidizing agents used to treat water

Fonte: HUIZENGA, 2018.

NÃO DEMOROU MUITO PARA QUE EU, COMO NOVATO NA INDÚSTRIA DE OZÔNIO, VISSE A FORMAÇÃO DE BROMATO COMO UM DOS GRANDES DESAFIOS DO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO. Podemos usar ozônio para remover vários poluentes tóxicos, mas no processo corremos o risco de formar um novo que é difícil de remover. Cheguei à conferência da IOA com algumas dúvidas em mente e fiquei feliz com a oportunidade de participar do workshop sobre “Estratégias de formação e minimização de bromatos” de Eric Wert. **BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO** e outros agentes oxidantes usados para tratar a água.

5- PUBLICAÇÃO RELACIONADA A CONTRIBUIÇÃO DE FORMAÇÃO DE BROMATOS POR DERIVADOS CLORADOS

Inicialmente é importante ressaltar que, a afirmação de que **“o subproduto do processo de desinfecção com ozônio é o oxigênio dissolvido”** é uma clara afirmação vinculada a **FAKE-QUÍMICA**, os **subprodutos da desinfecção com ozônio** são o **“BROMATO (BrO₃⁻)”** e a **“NDMA (N-nitrosodimetilamina)”**, ambos reconhecidos pela **IOA (The International Ozone Association)**.

E muito claro que o(s) marqueteiro(s) da(s) empresa(s) que vendem ozonizador, querem a todo custo vincular uma relação íntima da BROMATO com a CLORAÇÃO, **em função da tentativa de vincular o BROMATO com a CLORAÇÃO, citam/marcam informações NOS TÍTULOS de publicações**, como referência, para induzir principalmente piscineiros, a uma interpretação equivocada dessa relação, **MAS**, quando o texto é avaliado na íntegra logo descobre-se que a literatura científica não indica a possibilidade de formação do bromato no processo de cloração.

No Brasil foi citada uma publicação que indica uma referência bibliográfica, relativa a presença de bromato na constituição dos derivados clorados (MACEDO, 2021), é um vídeo que apresenta tabelas da publicação CANADA (2016), cuja transcrição da fala do autor do vídeo se apresenta a seguir.

Transcrição *ipsis litteris* de parte da fala do vídeo.

16min05s -17min49s:

<https://www.youtube.com/watch?v=1RzCWKjdSzc&t=1077s>

“A principal fonte do brometo é o sal de cozinha, uma das principais fontes, porque esse sal de cozinha, ele está na água do mar, da onde é retirado o sal, e a concentração de brometos é aproximadamente 65 mg/L, então o sal de cozinha traz junto o brometo, por isso que uma das fontes de brometo é considerado, o sal de cozinha, todo mundo usa no seu dia a dia e depois isso vai para nossa descargas e esgotos sanitários indo para o lençol freático e quando chega nas estações de tratamento de água, elas não retiram cloreto e nem brometo isso retorna para nossa casa. Logicamente se você encher uma piscina com as águas provenientes de poços ou provenientes das estações de tratamento você vai com certeza estar acrescentando algum brometo nessa água.

O Canadá naquele documento específico para água potável envolvendo o bromato, nós temos uma situação que ela indica que os compostos clorados no caso o hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio podem trazer na sua constituição bromato e os valores indicados são esses e também eles estimam qual é a concentração de bromato numa água de beber vinculada em micrograma/litro vinculada a cada um dos produtos citados, então o bromato pode já estar pronto dentro da própria água da piscina.” (grifo nosso)

Nota-se claramente que o autor MACEDO (2021) simplesmente apresenta as tabelas da referência bibliográfica (CANADA, 2016), com os referidos valores, **não resalta qualquer avaliação dos valores apresentados ou os compara com qualquer especificação legal para nível de bromatos.**

A seguir será realizada uma avaliação nos valores apresentados nas tabelas da referência bibliográfica CANADA (2016) e do conteúdo da publicação.

É importante ressaltar, que a publicação dita “científica” CANADA (2016), de quase uma década passada, é **claramente tendenciosa** e com várias contradições em suas afirmações e nos resultados apresentados, **no que tange a relação “Bromato x**

Hipocloritos”, cujo texto se auto contradiz, tenta vincular tal relação com base em referência **de mais de 30 anos (será comentado mais no final) e não CONFIRMA a relação, “sugere”!**

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

6

2012, 2013). At present, the weight of evidence suggests that the ozonation of bromide-containing waters and the use of hypochlorite solutions are the primary sources of exposure to bromate in drinking water.

Atualmente, **O PESO DA EVIDÊNCIA SUGERE** que a ozonização de águas contendo brometo e **O USO DE SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO SÃO AS PRINCIPAIS FONTES DE EXPOSIÇÃO AO BROMATO NA ÁGUA POTÁVEL.**

O bromato é considerado por diversas referências bibliográficas como sendo um subproduto da utilização da ozonização, ressaltam que a formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato (MAGAZINOVIC, NICHOLSON, MULCAHY, DAVEY, 2004; WHO, 2005; JARVIS, SMITH, PARSONS, 2007; IOA, 2021; AVERY, JARVIS, MACADAM, 2013; IOA, 2021).

Essas referências **antes de 2016 não tinham acesso a publicação de CANADA (2016)** para citar e afirmar que o bromato também poderia ser incorporado com o uso de derivados clorados, mas, as referências DELL (2020) e da própria IOA (International Ozone Association) (IOA, 2021) **continuam a ressaltar**, somente que, o bromato (BrO_3^-) é um subproduto da desinfecção, cujas formação é originária do uso do ozônio como oxidante no meio aquoso (IOA, 2021).

As publicações após 2016, **não reportam essa relação dos derivados clorados com a contaminação de bromato**, tal indicação com certeza seria uma vantagem competitiva de mercado, para tirar a responsabilidade **de vinculação somente com o ozônio com relação a uma substância considerada extremamente tóxica**. A partir de 2004 o valor indicado para o VMP (Valor Máximo Permitido) passou a ser de 10 $\mu\text{g/L}$ (0,010 mg/L) (WHO, 2004).

REDUZIU 60% EM FUNÇÃO DA

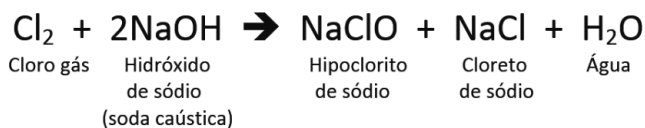
DE 25 $\mu\text{g/L}$ (0,025 mg/L)



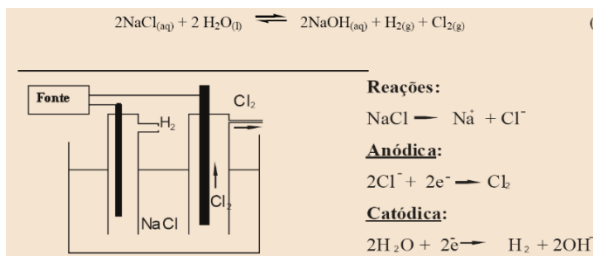
PARA 10 $\mu\text{g/L}$ (0,01)

Essa situação chamou a atenção do autor desse review que resolveu avaliar com mais cuidado os resultados apresentados nas tabelas da referência CANADA (2016) e porque **as referências/publicações científicas a partir de 2016 NÃO REPORTAM ESSA RELAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS E BROMATO.** A única citação da referência CANADA (2016) a partir de 2016 é de MACEDO (2021). Outro fato que chama muita atenção, é que, em **nenhum momento da publicação** é indicada qualquer reação química que justifique formar do bromato (BrO_3^-) na linha de produção do hipoclorito de sódio.

O hipoclorito de sódio industrialmente é obtido pela reação de cloro gás (Cl₂) com solução de hidróxido de sódio. O produto se apresenta como solução aquosa alcalina, contendo cerca de 12% de hipoclorito de sódio (NaClO), com coloração amarelada e odor característico (LUCAS, 2006).

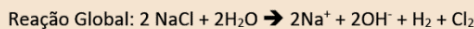
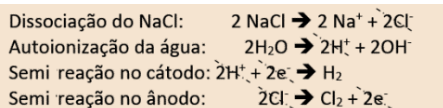


O gás cloro (Cl₂) industrialmente é preparado por vários métodos como, por exemplo, a eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, eletrólise de NaCl fundido. Na eletrólise das salmouras, o cloro é produzido no ânodo e o hidrogênio, juntamente com o hidróxido de sódio no cátodo, conforme reação global abaixo (LUCAS, 2006).

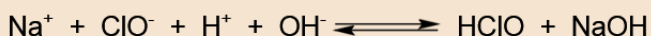
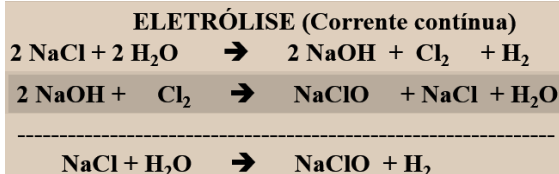
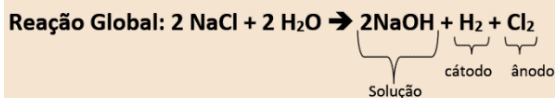


Representação da célula eletrolítica na eletrólise do NaCl.

Fonte: LUCAS, 2006.



Ou



Em referência VON GUNTEN (2003b) apud CANADA (2016), cujo título é "Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine", indica que **a formação de bromato por CLORAÇÃO não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.**

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

Fonte: VON GUNTEN (2003b) apud CANADA, 2016.

A formação de bromato por cloração NÃO É CONSIDERADA SIGNIFICATIVA em condições típicas de tratamento de água potável! (von Gunten, 2003). No entanto, no caso de soluções de hipoclorito, **bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação** (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); **bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado** (Stanford et al., 2011).

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

Fonte: VON GUNTEN (2003b) apud CANADA, 2016.

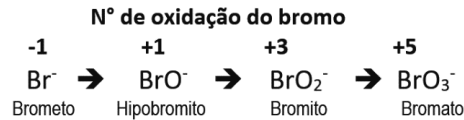
Nota-se que, no próprio texto mostra que a publicação de CANADA (2016) é **claramente tendenciosa**, veja duas afirmações:

- i) **A formação de bromato por cloração NÃO é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.** Em função da afirmação **não se justifica a publicação.**
- ii) O “**bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação**”, o único momento que se utiliza o NaCl, proveniente da água do mar que possui Br⁻ (Brometo), é na utilização da **eletrólise da água salgada** para formar o **gás cloro** no processo de eletrólise e posteriormente **em reações no meio aquoso formar o NaClO!**
- iii) Mas, afirma no texto: **bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado** Logo, quando se usa eletrólise da água salgada, que é gerado inicialmente o gás cloro, **não se forma bromato!** **Não existe nenhum outro TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL** em que se introduz na água **cloreto de sódio**, para transformá-la em água salgada! Logo, **não existe formação de bromato no processo de eletrólise da água salgada, CONFORME AFIRMAÇÃO DA PRÓPRIA REFERÊNCIA** Canada (2016)!

Na eletrólise do NaCl se forma o agente oxidante gás cloro (Cl₂), mas, afirma o texto que o bromato (BrO₃⁻) **não é formado quando o cloro gasoso é fabricado!** Logo, em outras fases não é possível oxidar o elemento químico bromo, de -1 para +5. **Pergunta-se:** Como a explicar a presença de bromato nas soluções de hipoclorito de sódio?

Existe brometo (Br⁻) na água do mar, a sua constituição apresenta 0,066 ‰ (parte por mil) ou 66 mg brometo/Kg de água, que corresponde a 0,19% de todos os sais dissolvidos (MARINE SCIENCE, 2008). Mas, para formar bromato (BrO₃⁻) é necessário o elemento químico bromo sair de um número de oxidação -1 para +5, para que isso ocorra é necessário que exista a presença de agente oxidante muito forte, que seria consumido esse agente oxidante, em resumo, no caso o único agente oxidante no meio aquoso é o HClO, o agente sanitizante,

se ele fosse consumido não teria HClO disponível para a desinfecção e a solução de NaClO não seria considerada um fornecedor de HClO.



Não se conhece nenhuma outra publicação que reporte essa presença de bromato com a solução aquosa de NaClO.

Outra referência **USEPA (2003)** apud CANADA (2016), apresenta uma informação que contradiz as informações da referência CANADA (2016), pois, afirma que **a USEPA considera que não é necessário o monitoramento de sistemas que usam hipoclorito que a contribuição de bromato é em média 0,001 mg/L (1 µg/L).**

the entrance to the distribution system (U.S. EPA, 1998, 2006). The U.S. EPA did not recommend monitoring for systems using hypochlorite as it was estimated that hypochlorite solutions contributed an average of 0.001 mg/L of bromate (U.S. EPA, 2003). However, it has been

A EPA dos EUA **não recomendou o monitoramento de sistemas que usam hipoclorito**, pois foi estimado que as **soluções de hipoclorito contribuíram com uma média de 0,001 mg/L de bromato** (EPA dos EUA, 2003).

49590 Federal Register / Vol. 68, No. 159 / Monday, August 18, 2003 / Proposed Rules

bromate. EPA also determined that it was not necessary to regulate bromate in non-ozone systems that use hypochlorite.

Federal Register / Vol. 68, No. 159 / Monday, August 18, 2003 / Proposed Rules

49591

TWG estimated that hypochlorite solutions contributed an average of 0.001 mg/L bromate.

Fonte: USEPA, 2003.

Outra referência **STANFORD, et al. (2013)** apud CANADA (2016), apresenta informação que também contradiz as afirmações da referência CANADA (2016).

Stanford, B.D., Pisarenko, A.N., Dryer, D.J., Zeigler-Holady, J.C., Gamage, S., Quiñones, O., Vanderford, B.J. and Dickenson, E.R.V. (2013). Chlorate, perchlorate, and bromate in onsite-generated hypochlorite systems. J. Am. Water Works Assoc., 105(3): E92–E102.

A publicação é vinculada ao processo da **Eletrólise da Água Salgada** para produção da solução de NaClO (hipoclorito de SÓDIO).

Nota-se que no texto do Abstract apresentado, sequer cita os resultados REFERENTE A BROMATO, a explicação é simples, os valores encontrados para bromato são extremamente baixos, insignificantes no tratamento de água potável, veja QUADRO 5.

This study evaluated the occurrence and temporal variability of chlorate, perchlorate, and bromate in 26 low-strength onsite-generated (OSG) hypochlorite systems and three high-strength systems. None of the samples from the systems tested would have contributed more than 1 µg/L perchlorate to the finished water, even at a 10-mg/L chlorine dose; similarly, none of the samples exceeded the NSF International specific product allowable concentration for bromate of 0.5 µg/mg free chlorine. Of the samples collected,

Fonte: STANFORD, PISARENKO, DRYER, ZEIGLER-HOLADY, et al., 2013.

Este estudo avaliou a ocorrência e variabilidade temporal de clorato, perclorato e bromato em 26 produtos com sistemas de hipoclorito baixa resistência gerados no local (OSG) e três sistemas de alta resistência. Nenhuma das amostras dos sistemas testados teria contribuído com mais de 1 µg/L de perclorato para a água final, mesmo na dose de 10 mg/L de cloro; Da mesma forma, nenhuma das amostras excedeu a concentração permitida do produto específico da NSF International para bromato de 0,5 µg/mg de cloro livre.

QUADRO 5- Resultado da concentração de Bromato em função do nível de CRL.

Oxihalato		Contribuição na água final resultante em diferentes doses de CRL - µg/L		
		2 mg/L CRL	5 mg/L CRL	10 mg/L CRL
Bromato	Média	0,11	0,26	0,53
	Mínimo	0,002	0,005	0,010
	Máximo	0,8	2,1	4,1

FAC = Free Available Chlorine = CRL = Cloro Residual Livre

Fonte: Adaptado STANFORD, PISARENKO, DRYER, ZEIGLER-HOLADY, et al., 2013.

Veja a avaliação dos dados da Tabela 1 da referência CANADA (2016).

Table 1. Summary statistics for bromate concentration in undiluted hypochlorite product

Certification body (type of solution)	Years analysed	Number of samples	Bromate concentration in undiluted product (mg/kg)		
			Average	Minimum	Maximum
NSF – sodium hypochlorite (NaOCl)	2004 – 2011	886	31	2.0	313
NSF – calcium hypochlorite (Ca(OCl) ₂)	2004 – 2011	73	119	2.0	370

EXISTEM DADOS
 COLETADOS PELO MENOS
 12 ANOS ANTES DA
 PUBLICAÇÃO.

Fonte: CANADA, 2016.

Concentração de bromato em
 não diluído produto (mg/Kg)

- ⇒ A comparação entre produtos, para formação de uma determinada substância química, utiliza-se um número de amostras pelo menos semelhantes, nesse caso o número de amostras avaliadas de NaClO (hipoclorito de sódio) (886) e o número de amostras do Ca(ClO)₂ (hipoclorito de cálcio) (73) **é pelo menos 12 vezes menor que as amostras de NaClO**, o que estatisticamente para comparação é um erro enorme.
- ⇒ Nota-se que os dados foram coletados de 2004 – 2011, mas, **levaram de 5 a 12 anos para serem divulgados**, é uma situação atípica em publicações científicas, a média de tempo para publicação após a coleta de dados é de 12 a 15 meses no máximo.
- ⇒ O NaClO (hipoclorito de sódio) é um produto líquido, não consta no texto qual a densidade do referido produto, pois essa é a única forma do volume de NaClO ser transformado em massa, nesse caso. Não existe justificativa para expressar a concentração de bromato por kg de NaClO, em função de que a dosagem de NaClO será realizada com um volume e não em relação a uma massa do produto.
- ⇒ Outra condição que destoa completamente, são os valores que indicam a faixa entre mínima e máxima concentração, que varia de 2 mg/Kg a 313 mg/Kg, com uma média de 31 mg/Kg.

Considerando a densidade de NaClO 10% é aproximadamente $d = 1,206 \text{ g/mL}$ em 25°C.

Com base na **TABELA 1** → Conc. Máxima: **313 mg de Bromato/ 1 Kg de NaClO**

$$1 \text{ Kg de NaClO} \rightarrow V = \text{massa}/d \rightarrow V = 1.000 \text{ g} / 1,206 \text{ (g/mL)} = 829 \text{ mL}$$

Cada vez que se adicionar a água o volume de **829 mL de NaClO 10%**, se adiciona ao meio aquoso **313 mg de Bromato (segundo a referência bibliográfica)**. Em **1.000 mL de NaClO 10%** tenho **377,56 mg de Bromato**.

Se utilizarmos 1 ppm CRL, com base nos dados da publicação, teríamos **3,13 mg de Bromato/Kg de NaClO**, seria acrescentado a água para cada **1.000 g de NaClO** o valor de 3.130 µg de bromato, para obter no final 1 ppm de CRL (1 mg CRL/L de água).

Considerando a densidade do NaClO 10% (d = 1,206 g/mL) será acrescentado a água 3,77 mg de Bromato (3.770 µg de bromato/ 1.000 mL de NaClO).

Logicamente, cada 1 ppm de CRL, usando o NaClO indicado na publicação, acrescenta a água 3.770 µg de bromato/ 1.000 L de água (3,77 µg de bromato/ L de água).

Veja que, no texto a seguir, apresenta uma relação completamente diferente dos dados apresentados na Tabela 1, inclusive com valores errados.

chlorine dose, as summarized in Table 4 below. For example, the use of a 12% sodium hypochlorite solution (i.e., 120 g Cl₂/L) containing a bromate contaminant concentration of 30 mg/L and application of a 1 mg Cl₂/L dose would result in a bromate concentration of 0.25 µg/L in the treated water. If the bromate contaminant concentration in the hypochlorite solution

Fonte: CANADA, 2016.

Por exemplo, o uso de uma solução de hipoclorito de sódio a 12% (ou seja, 120 g Cl₂/L) contendo uma concentração de contaminante de bromato de 30 mg/L (300.000 µg/L de NaClO) e a aplicação de uma dose de 1 mg de Cl₂/L resultaria em uma concentração de bromato de 0,25 µg /L na água. (grifo nosso)

120.000 mg CRL----- 1.000 mL de NaClO
 1 mg CRL ----- X **X = 0,00833 mL de NaClO → 1 mg CRL**

300.000 µg Bromato ----- 1.000 mL de NaClO
 X ----- 0,00833 mL de NaClO **X = 2,499 µg Bromato = 2,5 µg Bromato**

Logo, a aplicação de uma dose de 1 mg CRL (1 mg Cl₂/L) **resulta na água uma concentração de 2,5 µg Bromato/ L de água e não 0,25 µg Bromato /L na água.**

Outra questão fundamental é que, a produção de NaClO é via eletrólise da água salgada e nas equações disponíveis, indico que leia o “Review Eletrólise da Água Salgada”, não existe nenhuma publicação há mais de 30 anos **que considere a formação de bromato no processo de eletrólise.**

É considerada também justificativa para o bromato não ser gerado pela eletrólise da água salgada, como já citado, em função de apresentar para o elemento químico bromo na forma de brometo (Br⁻), número de oxidação -1, que deve chegar ao bromato (BrO₃⁻), o número de oxidação mais alto (+5), é impossível alcançar tal estado de oxidação no processo de eletrólise. Para que isso ocorra tem de ser consumido o principal ativo da eletrólise que é o HClO (ácido hipocloroso) como agente oxidante, em resumo a eletrólise da água salgada para gerar “cloro” perderia a sua função.

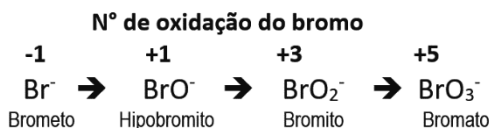


Table 2. Estimated bromate contributions to drinking water from commercially produced hypochlorite solutions (normalized results)

Certification body (type of solution)	Years analysed	Number of samples	Estimated bromate contribution to drinking water at MUL (µg/L)		
			Average	Minimum	Maximum
NSF –NaOCl	2004 – 2011	886	2.5	0.10	26
NSF –Ca(OCl) ₂	2004 – 2011	73	1.8	0.005	4.5
UL –NaOCl and Ca(OCl) ₂	2006 – 2011	147*	2.5	0.3	8

* Of the 147 samples, 142 were sodium hypochlorite and 5 were calcium hypochlorite.

Fonte: CANADA, 2016.

EXISTEM DADOS COLETADOS HÁ PELO
 MENOS 12 ANOS ANTES DA
 PUBLICAÇÃO.

Contribuição estimada de bromato para água
 potável no MUL (nível máximo de uso) (µg/L)

A imagem a seguir, em parte do texto, apresenta um dos claros motivos, que essa publicação **não é utilizada** como referência bibliográfica a partir de 2016, **os autores afirmam que os dados não representam concentrações reais da água potável**, em resumo, as informações não têm nenhuma validade.

be calculated (i.e., normalized). These normalized results are summarized in Table 2 and indicate that sodium hypochlorite solutions could add, on average, 2.5 µg of bromate per litre of treated drinking water (range = 0.1 to 26 µg/L), with lower concentrations in calcium hypochlorite, when dosed at the MUL. It is important to note that these are estimated concentrations, not actual

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

7

Bromate (October 2016)

measured concentrations found in treated drinking water. If a product is found non-compliant, actions can include withdrawing the product certification, lowering the product's MUL, making a change to the manufacturing process, or revising the product formulation.

Fonte: CANADA, 2016.

*Esses resultados normalizados estão resumidos na Tabela 2 e indicam que as soluções de hipoclorito de sódio podem adicionar, em média, 2,5 µg de bromato por litro de água potável tratada (intervalo = 0,1 a 26 µg/L), com menores concentrações em hipoclorito de cálcio, quando dosado no MUL. **É importante notar que estas são concentrações ESTIMADAS, NÃO CONCENTRAÇÕES DE MEDIDAS REAIS ENCONTRADAS NA ÁGUA POTÁVEL TRATADA. Se um produto for considerado não conforme, as ações podem incluir a retirada da certificação do produto, redução do MUL do produto, alteração no processo de fabricação ou revisão da formulação do produto.***

Chama atenção que surge na Tabela 2 uma 3ª linha com dados de um período diferente “2006-2011”, enquanto os valores apresentados na Tabela 1 e 2 se referem a 2004-2011. Inclusive com número de amostras completamente diferentes, nas quais se baseia para apresentar resultados, um total 147 amostras, das quais 142 referem-se ao NaClO e 5 referem-se ao Ca(ClO)₂. Novamente, o número de amostras do Ca(ClO)₂

(hipoclorito de cálcio) (5) é pelo menos 28 vezes menor que as amostras de NaClO, o que estatisticamente para comparação é um erro enorme.

Nessa 3ª. linha da Tabela 2, os resultados apresentados se referem a duas substâncias químicas completamente diferentes [NaClO e Ca(ClO)₂], que se apresentam com concentrações de princípios ativos diferentes, estado físico também diferente, mas, os autores criam um nova sigla UL (nível de uso) e apresentam níveis de concentração em µg/L, sem identificar qual substância ou princípio ativo se identifica com aqueles valores, apesar das características químicas das substâncias serem completamente diferentes.

Não existe informação como transformaram os dados da Tabela 1 para as concentrações dos princípios ativos expressa em mg/Kg para os valores da Tabela 2 em µg/L.

Encontramos a Tabela 5, cujos resultados são completamente contraditórios aos das Tabelas 1 e 2, que envolvem a geração de cloro por eletrólise. Na legenda encontra-se o texto “Concentração admissível de bromato em água tratada de 3,3 µg/L”, mas, a própria referência indica que uma concentração máxima aceitável (MAC) de 0,01 mg/L (10 µg/L), como estabelecida para bromato na água potável.

Table 5. Bromate concentration in treated water as a function of bromide concentration in salt used for on-site generation of hypochlorite solutions*

Bromide in water used for brine (mg/L)	Bromate contribution from brine water (µg/L)	Bromate in treated water from salt (µg/L)	Maximum allowable bromide in salt (ppm)
0.0	0.0	3.3	59
0.05	0.1	2.9	52
0.5	1.0	2.0	36
1.0	2.0	1.0	18

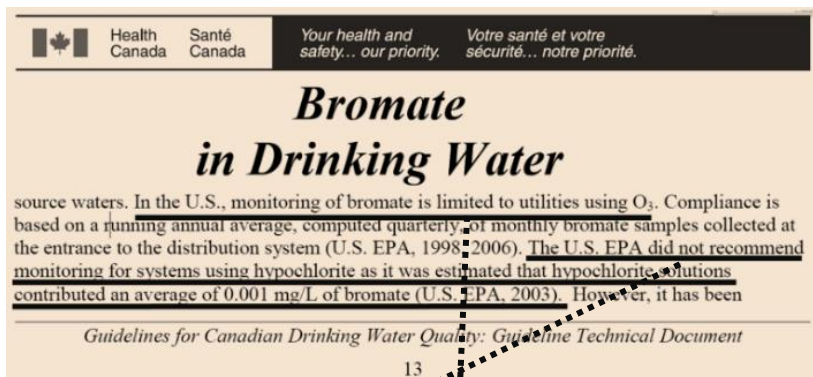
* Allowable bromate concentration in treated water of 3.3 µg/L

Fonte: CANADA, 2016.

A imagem a seguir mostra, como tendenciosa é a publicação CANADA (2016) quanto a formação de bromato correlacionada ao uso de solução de hipoclorito.

Outra referência VON GUNTEN (2003b) apud CANADA (2016), cujo é título é “Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine”, também indica que a formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.

Como já citado, se avaliar o processo de eletrólise da água salgada, nota-se que inicialmente se forma cloro gás (Cl₂) o agente oxidante, mas, afirma o texto que o bromato (BrO₃⁻) **não é formado quando o cloro gasoso é fabricado!** Logo, em outras fases não é possível oxidar o elemento químico bromo de -1 para +5. Como explicar a presença de bromato nas soluções de hipoclorito.



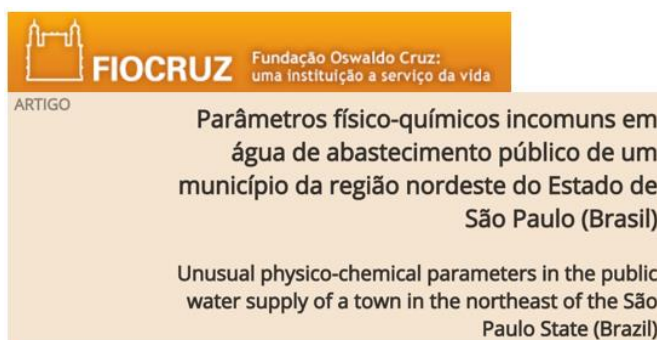
Fonte: CANADA (2015) and CANADA, 2016.

Nos EUA, o monitoramento do bromato é limitado às concessionárias que utilizam O₃. A EPA dos EUA não recomendou o monitoramento para sistemas que usam hipoclorito, pois foi estimado que as soluções de hipoclorito contribuíram com uma média de 0,001 mg/L de bromato (EPA dos EUA, 2003).

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

A formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável (von Gunten, 2003). No entanto, no caso de soluções de hipoclorito, bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado (Stanford et al., 2011).

A relação da formação de bromato em função **da presença de brometo no uso ozonização** se mostra preocupante inclusive no Brasil, com publicação da Fundação Oswaldo Cruz. Segundo DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al. (2017) na publicação da **“Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil)”** ressalta, que o uso da ozonização em regiões em a água contêm brometo tem que ser avaliada com muito cuidado.



pico produzida). Uma análise exploratória preliminar de 320 amostras de águas de abastecimento da RRAS 13 indicou que apenas as amostras do município de Ibitinga indicavam presença de brometo e ausência de clorato em sua composição (esse fato – a presença de brometo simultânea à ausência de clorato apenas nas amostras de Ibitinga – foi confirmado durante os 12 meses de aquisição de dados previstos no projeto). Dessa forma,

Fonte: DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al., 2017.

Segundo GONÇALVES, CAMÕES, PAIVA, et al. (2004) apud DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al. (2017), **concentrações de brometo tão baixas quanto 0,05 mg L⁻¹ (50 µg/L) são suficientes para produzir bromato**, durante experimentos de ozonização em águas tratadas por coagulação e filtração, mas não há considerações sobre as condições em que a reação é conduzida.

brometo, como dosagem do ozônio, pH e carbono orgânico dissolvido. Gonçalves et al.²⁹, por exemplo, informam que concentrações de brometo tão baixas quanto 0,05 mg L⁻¹ são suficientes para produzir bromato, mas não há considerações sobre as condições em que a reação é conduzida. Dessa forma, uma possível utilização da ozonização das águas de abastecimento de Ibitinga deveria ser avaliada com cuidado.

Fonte: DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al., 2017.

6- ALGUMAS DESVANTAGENS DO USO DO OZÔNIO

a) O ozônio atua somente dentro da rede hidráulica de retorno para a água da piscina e não garante a segurança microbiológica da água dentro do tanque da piscina, pois não mantém residual

No que tange ao aspecto microbiológico da água que ESTÁ DENTRO DO TANQUE DA PISCINA, ou seja, na contaminação microbiológica da água do tanque da piscina O OZÔNIO NÃO TEM NENHUMA AÇÃO, pois NÃO MANTÊM RESIDUAL NO MEIO AQUOSO.

A saúde dos frequentadores da estrutura aquática NÃO É PROTEGIDA por utilização EXCLUSIVA/SOMENTE DO OZÔNIO no tratamento de águas de piscinas. Por isso o ozônio é considerado um processo de “desinfecção secundária”. Sendo considerado um sanitizante INEFICIENTE para a “água do tanque da estrutura aquática” (NSW, 2013), pois, não se destina a produzir níveis de residuais sanitizantes no meio aquoso, e tem que ser utilizado concomitante com um agente sanitizante que mantenha residual, por exemplo, o cloro residual livre (CRL).

Para informações detalhadas, cálculos indico que leia nesse Review o item ***“1.3.4- Extensão de rede hidráulica para tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada”.***

A imensa maioria das empresas que vendem ozonizadores, no processo de instalação NÃO se preocupa com a distância da rede hidráulica de retorno após o ozonizador até o bocal de saída para o tanque de água da piscina. A extensão da rede hidráulica é função da concentração de ozônio gerada no processo. Não levar em consideração a extensão da rede hidráulica de retorno, IMPLICA a um menor tempo de contato do ozônio (O₃) com os organismos e/ou material orgânico que deveriam ser inativados/oxidados, como é citado na rede social, ***“no caso do uso do ozônio em piscinas é só para dar conforto”.***

Indico novamente leia o item ***“1.3.4- Extensão de rede hidráulica para tempo de contato necessário para desinfecção com ozônio em função do Ct e do percurso hidráulico da água ozonizada”***, nesse review.

A referência PWTAG (2022) indica **pelos menos 2 minutos com concentração de ozônio de 1 mg O₃/L**, nas águas de piscina aquecida superior a 32°C o tempo de contato **deve ser 3 minutos com concentração de ozônio de 1,2 a 1,5 mg de O₃/L.**



Code of Practice

THE MANAGEMENT AND TREATMENT OF
SWIMMING POOL WATER

Pool Water Treatment Advisory Group

July 2021

Update January 2022: The Code of Practice requirements should be introduced when implementing or considering the guidance contained in the [Technic al Notes](#).

6.8) Ozone

pag.31

Dosing with ozone

- There are three different ways in which ozone can be applied to the total water volume (i.e. full treatment):
- after filtration, with separate contact and deozonising systems – the most efficient system, and best at disinfection
- after filtration but with a combined contact/deozonising system
- before filtration with combined filtration, deozonisation and contact.

In each case the contact time between ozone and water should be at least 2 minutes; and the ozone concentration during this period should be 1mg per litre of water circulated.

If the pool water temperature is over 32°C, the contact time should be 3 minutes and the concentration 1.2-1.5mg of O₃/L.

Em cada caso, O TEMPO DE CONTATO ENTRE O OZÔNIO E A ÁGUA DEVE SER DE PELO MENOS 2 MINUTOS; e A CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NESSE PERÍODO DEVE SER DE 1 mg POR LITRO DE ÁGUA CIRCULADA. Se a TEMPERATURA DA ÁGUA DA PISCINA FOR SUPERIOR A 32°C, o TEMPO DE CONTATO DEVE SER DE 3 MINUTOS E A CONCENTRAÇÃO DE 1,2-1,5 mg de O₃/L.

Na Portaria GM/MS 888/2021 (BRASIL, 2021) para temperaturas de 25°C o valor do CT para ozônio é de 0,17 mg.min/L. Se exige pelo menos 1 minuto (60 s) de contato com a concentração de 0,17 mg O₃/L, para a garantia da qualidade microbiológica da água.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO

Publicado em: 07/05/2021 | Edição: 85 | Seção: 1 | Página: 127

Órgão: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro

PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021

§ 2º No caso da desinfecção com o uso de ozônio, deve ser observado o produto concentração e tempo de contato (CT) de 0,34 mg.min/L para temperatura média mensal da água igual a 15° C.

§ 3º Para valores de temperatura média da água diferentes de 15°C, deve-se proceder aos seguintes cálculos para desinfecção com ozônio:

I - para valores de temperatura média abaixo de 15°C: duplicar o valor de CT a cada decréscimo de 10°C; e

II - para valores de temperatura média acima de 15°C: dividir por dois o valor de CT a cada acréscimo de 10°C.

b) Deve-se ESCOLHER QUAL AÇÃO SE DESEJA DA SUBSTÂNCIA QUÍMICA OZÔNIO (O₃) no meio aquoso

Ressalta-se novamente, o ozônio é um excelente sanitizante e oxidante, dentro da rede hidráulica.

Nenhuma empresa que vende ozonizador se preocupa com a finalidade da aplicação. Existem duas formas de atuação do ozônio: **i)** Como agente de desinfecção e oxidação e, **ii)** Como agente de oxidação com presença de radical OH• (hidroxil).

Como afirma VERA (2017) a caracterização do processo de ozonização é essencial para determinar as condições ideais de tratamento. Quando dissolvido em água, o ozônio pode reagir com contaminantes da água por dois mecanismos: por reação como a molécula de O₃, e por reação indireta (OH• -hidroxil) reações de radicais livres em função do pH, se estiver acima ou abaixo de 7 (RICE, 1995).

b.i) Se deseja que o ozônio tenha atuação de desinfecção/oxidação

É necessário que se mantenha o ozônio na forma molecular – O₃. A fórmula molecular O₃ tem ORP de 1,24 mV. É necessário a aplicação do ozônio para que ocorra o **processo de desinfecção e oxidação em pH 6,5 no meio aquoso da piscina.**

Segundo DUNAHEE (2012) o aumento da estabilidade do ozônio em valores de pH mais baixo, **tem o benefício adicional de exigir um valor inicial mais baixo na dose de ozônio**, para atingir o mesmo nível de desinfecção em comparação com valores de pH mais elevados.

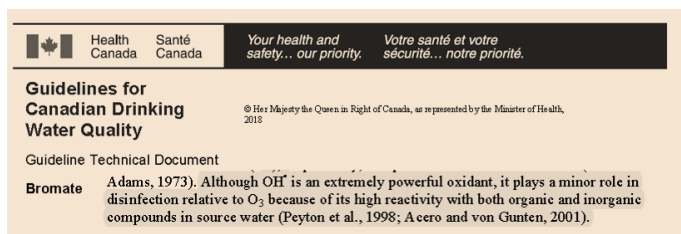
pathway. The increased ozone stability at lower pH values has the added benefit of requiring a lower initial ozone dose to achieve the same level of disinfection as compared to higher pH values.

A DESINFECÇÃO DENTRO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO DEPENDE APENAS DA EXPOSIÇÃO AO OZÔNIO (O₃), E NÃO DA EXPOSIÇÃO AO RADICAL HIDROXIL (OH•).

Embora as reações OH• (radical hidroxil) resultem em inativação celular e viral, seu tempo médio de vida e suas concentrações relativas no processo de tratamento são muito baixas para permitir qualquer desinfecção química significativa (BUEHLMANN, 2019). Tal situação não leva a desinfecção química com redução de ciclos log.

No entanto, a produção deliberada de radicais •OH (ou seja, promovendo a degradação do ozônio) **pode minimizar a eficiência da desinfecção que é mais influenciada pelo ozônio** (VON GUNTEN, 2003a). **Por isso, a caracterização do processo de ozonização é essencial para determinar as condições ideais de tratamento** (VERA, 2017).

Essa informação também se confirma no material do Ministério da Saúde do Canadá (CANADA, 2018), ressalta que, embora o OH• (radical hidroxil) seja um oxidante extremamente poderoso (ORP = 2,54 mV), confirma de modo inquestionável QUE O OH• DESEMPEÑA UM PAPEL MENOR NA DESINFECÇÃO EM RELAÇÃO AO O₃ por causa de sua alta reatividade com compostos orgânicos e inorgânicos na fonte de água (PEYTON, BELL, GIRIN, LEFAIVRE, SANDERS, 1998; ACERO, VON GUNTEN, 2001).



O material do Ministério da Saúde do Canadá (CANADA, 2018), ressalta que, embora o OH• (radical hidroxil) seja um oxidante extremamente poderoso, confirma de modo inquestionável QUE O OH• DESEMPENHA UM PAPEL MENOR NA DESINFECÇÃO EM RELAÇÃO AO O₃ por causa de sua alta reatividade com compostos orgânicos e inorgânicos na fonte de água (PEYTON, BELL, GIRIN, LEFAIVRE, SANDERS, 1998; ACERO, VON GUNTEN, 2001).

Um dos mecanismos de ação do ozônio é através da oxidação de compostos, pelos produtos da decomposição do ozônio, principalmente devido aos RADICAIS HIDROXIL (OH*) (ORP = 2,56 mV). Esse radical é altamente reativo com taxas de reação na faixa de 10¹⁰ a 10¹³ M.s⁻¹.

A meia vida dos radicais HIDROXIL (OH*) é de apenas ALGUNS MICROSSEGUNDOS NA ÁGUA, portanto, as concentrações dos mesmos serão sempre menores que 10⁻¹² mol/L (1,7 x 10⁻¹¹ g = 0,00000000017 g). Em função do tempo de sua meia vida ser muito baixa e da concentração também se apresentar em níveis muito baixos a sua eficiência no processo de desinfecção não é considerada eficiente.

Referências:

- DIAS, V. D. **Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário**. São Carlos. 150p. Dissertação [Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento] – Universidade de São Paulo. 2001.
- DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M. L.; DE LUCA, S. J. **Processos Alternativos de desinfecção da água**. PROSAB EDITAL 2. Rio de Janeiro: RIMA /ABES. 155p. 2001.
- DI BERNADO, L. D.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água – Volume 2**. 2ª. edição. São Carlos: Rima Editora. 1565p. 2005.
- MAHMOUD, A. **Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B**. São Paulo. 94p. Dissertação [Mestrado em Química] – Universidade de São Paulo. 2006.
- ZACARIAS, N. A. **Redução de oxigênio molecular em soluções aquosas através da metodologia de modificação de eletrodos**. São Paulo. 144p. Tese [Doutorado em Química] – Universidade de São Paulo. 2007.

THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND
AUSTRALIA
Reducing Disinfection Byproduct Formation Potential
Using Ozonation and Biological Drinking Water Treatment
Glen Andrew D. de Vera *A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at
The University of Queensland in 2017*

Unlike other oxidants in aqueous solutions, ozone can also decompose into hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) via a series of chain reactions. This $\cdot\text{OH}$ yield could be useful in transforming ozone-recalcitrant compounds through non-selective reactions with second-order rate constants of $>10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Buxton et al. 1988). However, deliberate production of $\cdot\text{OH}$ radicals (i.e., by promoting ozone decay) can minimize disinfection efficiency which is more influenced by ozone (von Gunten 2003a). Hence, characterization of the ozonation process is essential in determining optimum treatment conditions.

No entanto, a produção deliberada de radicais $\cdot\text{OH}$ (ou seja, promovendo a degradação do ozônio) pode minimizar a eficiência da desinfecção que é mais influenciada pelo ozônio (Von Gunten 2003a). Por isso, a caracterização do processo de ozonização é essencial para determinar as condições ideais de tratamento.

Advanced Water Chemistry-
Maintaining a Healthy Spa
Ellen Meyer
The Hard & Soft Water
Atlantic City, NJ
January 2022

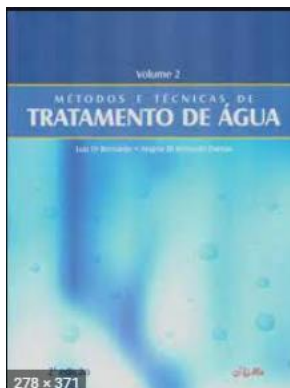
Hydroxyl Radical Disinfection

- EPA Drinking water rules
 - No disinfection credit for $\text{OH}\cdot$ because no residual can be measured.
 - Disinfection credits available for precursor O_3 if residual is present.

© SOLENIS

Fonte: MEYER, 2022.

Nenhum crédito de desinfecção para $\text{OH}\cdot$ porque nenhum resíduo pode ser medido. Os créditos de desinfecção disponíveis para o precursor O_3 se residual estiver presente.



DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol.2. – Cap.16 - Desinfecção e Oxidação.** São Carlos: Rima Editora. 1565p. 2005.

Cap.16 Desinfecção e Oxidação

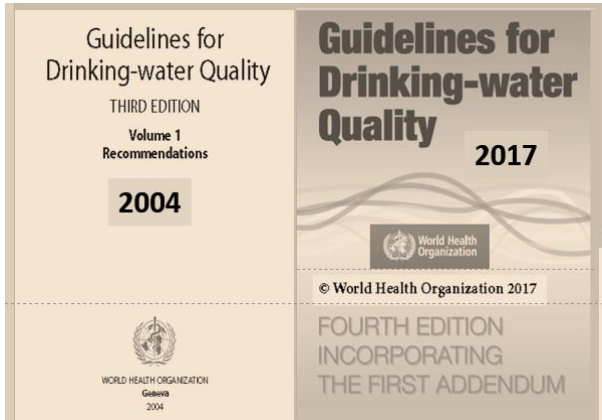
1251

O ozônio é efetivo em valores de pH relativamente baixos e, acima de um valor crítico de pH, contribui para aumentar a formação de SPD's (SubProdutos da Desinfecção) com uso posterior de cloro. (grifo nosso)

Em geral, para os valores de pH entre 6 e 7, faixa em que o ozônio molecular predomina sobre os RLH (Radicais Livres Hidroxil), os SPD's são de natureza diferente daqueles formados em valores elevados de pH em função da presença de RLH. (grifo nosso)

A pesquisa referente a um **DOUTORADO** em 2002, já afirmava, que, a redução de pH de 8,5 para 7,5 e 6,5 reduz a formação de bromato (BrO_3^-) em 30% e 80% respectivamente (CHAO, 2002).

A referência AVERY, JARVIS, MACADAM (2013) indica que, a formação de bromato aumentou de 10 µg/L em pH 6,5 para 50 µg/L em pH 8,2 (LEGUBE, PARINET, GELINET, BERNE, CROUE, 2004), ressalta ainda, que, se observa uma diminuição de 60% na formação de bromato para cada queda na unidade de pH (KRASNER, GLAZE, WEINBERG, DANIEL, NAJM, 1993).



The formation of bromate during ozonation depends on several factors, including concentrations of bromide and ozone and the pH. It is not practicable to remove bromide from raw water, and it is difficult to remove bromate once formed, although GAC filtration has been reported to be effective under certain circumstances. Bromate formation can be minimized by using lower ozone dose, shorter contact time and a lower residual ozone concentration. Operating at lower pH (e.g., pH 6.5) followed by raising the pH after ozonation also reduces bromate formation, and addition of ammonia can also be effective. Addition of hydrogen peroxide can increase or decrease bromate formation. **Pág. 180**

The formation of bromate during ozonation depends on several factors, including concentrations of bromide and ozone and the pH. It is not practicable to remove bromide from raw water, and it is difficult to remove bromate once formed, although granular activated carbon filtration has been reported to be effective under certain circumstances. Bromate formation can be minimized by using lower ozone dose, shorter contact time and a lower residual ozone concentration. Operating at lower pH (e.g., pH 6.5) followed by raising the pH after ozonation also reduces bromate formation, and addition of ammonia can also be effective. Addition of hydrogen peroxide can either increase or decrease bromate formation, depending on the point at which it is applied and local treatment conditions. **Pág. 173**

Health Canada / Santé Canada
Your health and safety... our priority. / Votre santé et votre sécurité... notre priorité.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality
Guideline Technical Document
Bromate

© Her Majesty the Queen in Right of Canada, as represented by the Minister of Health, 2018
Pág. 18

Researchers consistently report that bromate formation is reduced when pH is lowered. This occurs because the HOBr species, predominant below pH 8.8, is less readily oxidized by O₃ or OH⁻. It is generally accepted that a reduction of 30–50% can be achieved per unit decrease of pH when the initial pH is above 7.5. As a result, pH depression is a control strategy that water utilities can consider to minimize bromate formation, particularly for water with low alkalinity or water subjected to acid addition prior to enhanced coagulation treatment (Song et al., 1997).

Operando em pH mais baixo (por exemplo pH 6,5) seguido pelo aumento do pH após a ozonização também reduz a formação de bromato, e a adição de amônia também pode ser eficaz.

Fonte: WHO, 2004, 2017.

O Canadá através do “Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document” (CANADA, 2018), ressalta que, é geralmente aceito que UMA REDUÇÃO DE 30–50% PODEM SER ALCANÇADA POR UNIDADE DE REDUÇÃO DE pH QUANDO O pH INICIAL ESTÁ ACIMA DE 7,5. Como resultado, a depressão do pH é uma estratégia de controle que as concessionárias de água podem considerar para minimizar a formação de bromato, particularmente para água com baixa alcalinidade ou água submetida à adição de ácido antes do tratamento de coagulação aprimorado [SONG, WESTERHOFF, MINEAR, AMY (1997) apud CANADA, 2018]

Logo, **PARA EVITAR A FORMAÇÃO DE BROMATO e GARANTIR UM PROCESSO DE DESINFECÇÃO**, o tratamento por ozônio em águas para uso potável e/ou águas de piscinas deve ser aplicado somente em pH na faixa de 6 a 7. Considera-se, **COMO VALOR IDEAL, o pH de 6,5 de acordo com a indicação da WHO (2018) e CANADA (2018)**, para a garantia que o processo de desinfecção pelo ozônio será eficiente.

INDICA-SE que, em “águas para uso potável e/ou águas de piscinas”, para utilização do tratamento com ozônio (ozonização) (pH = 6,5), que o nível de Br⁻ (brometo) seja previamente monitorado. *A concentração de bromato na água tratada não deve exceder a concentração de 0,01 mg/L*. Segundo NEW ZEALAND (2008, 2018) indica-se **QUE A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO NA ÁGUA ANTES DA OZONIZAÇÃO NÃO EXCEDA 0,006 mg/L (6 µg/L)**.

Segundo RICE (1995) na presença de 1 mg/L de cloro livre em pH 7,5, o ozônio tem uma meia-vida de cerca de 5 minutos. Em pH 7,0 a meia-vida do ozônio perda por reação com íon hipoclorito é cerca de 15 minutos, mas apenas 4 minutos em pH 8. Portanto, quando a concentração de cloro livre é alta e o pH é mais alto, grande parte do ozônio adicionado será destruído por íon hipoclorito (ClO⁻). Logo, justifica-se a ozonização de águas de piscinas em pH 6,5.

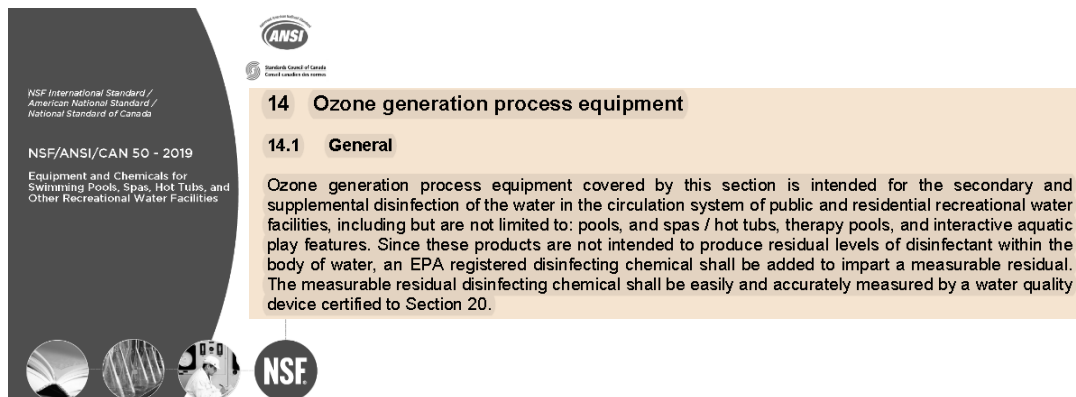
b.ii) Se deseja que o ozônio tenha atuação eficiente no processo de oxidação com presença de radicais hidroxil (OH• - ORP = 2,54 mV)

Se o usuário final deseja que o ozônio atue como um dos melhores oxidantes deve optar por **aplicá-lo em pH maior que 7**, em função de que, **para os valores de pH entre 6 e 7** o ozônio molecular (O₃) predomina sobre os radicais livres Hidroxil (OH•), e o ozônio molecular (O₃) tem ORP de 1,24 mV, valor esse muito menor que o ORP 2,54 mV.

c) O ozônio é um processo de desinfecção secundário

A seguir apresenta-se, como exemplo, a imagem referente ao texto que envolve ozônio da NSF/ANSI/CAN (2019).

NSF/ANSI/CAN. NSF/ANSI/CAN 50 – 2019 - Equipment and Chemicals for Swimming Pools, Spas, Hot Tubs, and Other Recreational Water Facilities. Michigan: NSF International Standard / American National Standard / National Standard of Canada. 289p. December 2019.



- O equipamento de processo de geração de ozônio coberto por esta Norma é destinado para **O SECUNDÁRIO PROCESSO DE DESINFECÇÃO COMPLEMENTAR DA ÁGUA NO SISTEMA DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUA RECREATIVA** pública e residencial instalações, incluindo, mas, não se limitando a: piscinas e spas / banheiras de hidromassagem, piscinas para terapia e atividades aquáticas interativas.
- Uma vez que esses produtos **NÃO SE DESTINAM A PRODUZIR NÍVEIS RESIDUAIS DE DESINFETANTE DENTRO DO CORPO D'ÁGUA**, um **PRODUTO QUÍMICO DESINFETANTE REGISTRADO NA EPA** deve ser adicionado para fornecer um resíduo mensurável.
- O produto químico desinfetante residual mensurável deve ser medido com facilidade e precisão por meio de um medidor de qualidade da água.

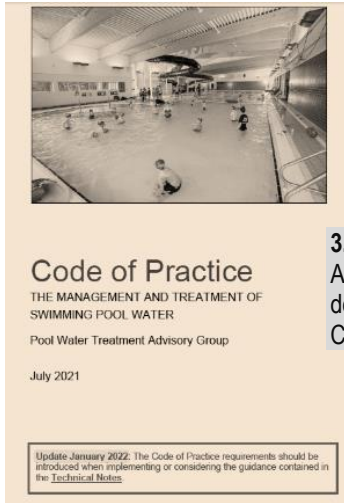
A utilização do ozônio, em função de ser um processo denominado de “desinfecção secundária” exige, tem a necessidade, é indispensável um residual de cloro quando da sua utilização como sanitante. ESTÁ PREVISTO pelo Ministério da Saúde em legislação, na **Portaria GM/MS nº 888/2021**. No Art. 33 e no Art. 32, ressalta que, **é obrigatória a manutenção** de no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) e nos pontos de consumo. (BRASIL, 2021).

Art. 32 É obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) e nos pontos de consumo.

Art. 33 No caso do uso de ozônio ou radiação ultravioleta como desinfetante, deverá ser adicionado cloro ou dióxido de cloro, de forma a manter residual mínimo no sistema de distribuição (reservatório e rede) e no ponto de consumo, de acordo com as disposições do Art. 32.

Todas as referências bibliográficas disponíveis apresentam **o ozônio como um processo de desinfecção secundária**, por não fornecer residual ao meio aquoso (EPA, 2011; NSW, 2013; CDC, 2018; VICTORIA, 2019; PWTAG, 2022), em resumo, **não existe nenhuma publicação que indique a utilização SOMENTE do ozônio no PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE ÁGUA**, ele deve ser sempre acompanhado um sanitizante que seja capaz de manter um residual no meio aquoso.

O ozônio não apresenta nenhuma atividade residual ativa [COSTA (2012) apud SILVA, GONÇALVES, 2014].



3.5) Secondary disinfection

Secondary disinfection of pool water (UV or ozone) increases the kill of infectious organisms, especially the chlorine-resistant protozoan *Cryptosporidium*. Due to the

3.5) Desinfecção secundária

A desinfecção secundária da água da piscina (**UV ou ozônio**) aumenta a morte de organismos infecciosos, especialmente o protozoário resistente ao cloro *Cryptosporidium*.

Fonte: PWTAG, 2022.



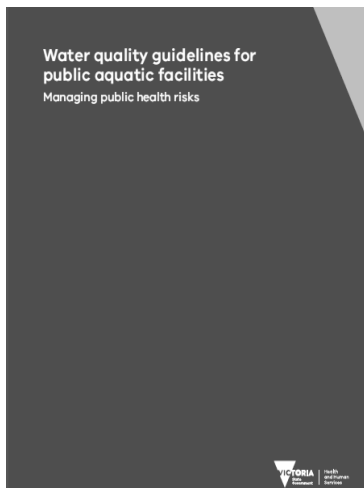
2018 MAHC ANNEX	4.0 Facility Design & Construction	38
warning system. It was recognized by the MAHC that SECONDARY DISINFECTION SYSTEMS (e.g., ozone, U.V.)		

Foi reconhecido pelo MAHC que **SISTEMAS DE DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA** (por exemplo, ozônio, U.V.)

2018 MAHC ANNEX	4.0 Facility Design & Construction	85
4.7.3.3.4 Ozone Disinfection		
4.7.3.3.4.1 Log Inactivation		
Ozone is a SECONDARY DISINFECTION SYSTEM and must meet the minimum requirements of all SECONDARY DISINFECTION SYSTEMS as defined in MAHC 4.7.3.3. Ozone is an antimicrobial OXIDIZER. Its use as a SECONDARY DISINFECTION SYSTEM in commercial swimming POOLS in the United States dates back to the 1930s.		

O ozônio é um **SISTEMA DE DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA** e deve atender aos requisitos mínimos de todos os **SISTEMAS DE DESINFECÇÃO SECUNDÁRIA**, conforme definido...

Fonte: CDC, 2018.



4.2.3 Secondary disinfectants

Secondary disinfection is recommended for all public aquatic facilities, particularly where there is a need for extra protection against *Cryptosporidium* (refer to **Table A2.4** in **Appendix 2**).

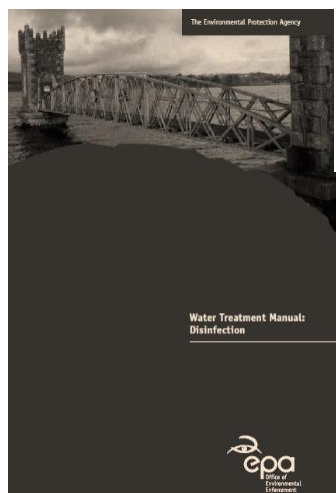
4.2.3.2 Ozone

Ozone is a highly reactive gas that can be dissolved in water. When dissolved in water, it acts as a powerful disinfectant that can inactivate a range of disease-causing microorganisms. Ozone is not considered a primary disinfectant because no lasting residual can be provided.

O ozônio é um gás altamente reativo que pode ser dissolvido em água. Quando dissolvido em água, atua como um poderoso desinfetante que pode inativar uma variedade de microrganismos causadores de doenças. **OZÔNIO NÃO É CONSIDERADO UM DESINFETANTE PRIMÁRIO PORQUE NENHUM RESÍDUO DURADOURO PODE SER FORNECIDO.**

Fonte: VICTORIA, 2019.

A próxima referência EPA (2011), em função do ozônio não manter um residual, indica que o ozônio pode ser usado como “**desinfetante primário**” (no sentido de ser o primeiro a ser aplicado), mas deve ser conjuntamente utilizado com um **desinfetante secundário** (o segundo a ser aplicado), para completar o sistema de desinfecção, para gerar um residual nas redes de distribuição.



It is an unstable gas which has to be generated as required on site. It is a more effective bactericide and virucide than chlorine; effective against *Giardia*; and the most effective of all the chemical disinfectants used in water treatment against *Cryptosporidium*. It decays more rapidly than other disinfectants, so does not maintain a persistent residual. Ozone can only be used as a primary disinfectant and should be coupled with a secondary disinfectant for a complete disinfection system for generation of a verifiable residual in distribution networks.

É um gás instável que deve ser gerado conforme necessário no local. É um bactericida mais eficaz e virucida do que o cloro; eficaz contra *Giardia*; e o mais eficaz de todos os desinfetantes químicos usado no tratamento de água contra *Cryptosporidium*. Ele se decompõe mais rapidamente do que outros desinfetantes, **ASSIM COMO NÃO MANTÉM UM RESÍDUO PERSISTENTE**. O ozônio só pode ser usado como desinfetante primário e deve ser juntamente com um desinfetante secundário para um sistema de desinfecção completo para geração de um residual nas redes de distribuição.

Fonte: EPA, 2011.

d) A variação de temperatura influencia drasticamente a solubilidade do ozônio no meio aquoso

A solubilidade do ozônio diminui com o aumento na temperatura da água (WYSOK, URADZIŃSKI, GOMÓKA-PAWLICHKA, 2006).

Quanto maior a pressão e **menor a temperatura**, maior a solubilidade do ozônio em solução aquosa (Quadro 5), logicamente, **quanto maior a temperatura menor a solubilidade** do ozônio no meio aquoso. Nota-se que a variação de 12°C (27°-15°) leva a uma redução de 41% na solubilidade do ozônio

QUADRO 5- Relação da temperatura e solubilidade do ozônio em solução aquosa.

Temperatura (°C)	* Solubilidade (L ozônio/L água)	**Solubilidade (Kg ozônio/m ³ água)
0	0,640	1,09
10	-	0,78
15	0,456	-
20	-	0,57
27	0,270	-
30	-	0,40
40	0,112	0,27
50	-	0,19
60	0,000	0,14

Fonte: *RICE, ROBSON, MILLER, HILL (1981), GORDON (1995), HOLCMAN, DOMORADZKI (2003), *WYSOK, URADZIŃSKI, GOMÓ KA-PAWLICKA (2006) apud *SILVA, GONÇALVES, 2014; ** AQUINO, 2012.

Por que o ozônio "dura pouco" ?

HALF LIFE OF OZONE		
Dissolved in Water (pH 7)		
Temperature		Time
F°	C°	
59	15	30 min.
68	20	20 min.
77	25	15 min.
86	30	12 min.
95	35	8 min.

Segundo CAMERA (2021):

*"Portanto **quanto maior a temperatura maior será a entropia** - que é a desordem da molécula, e **isso vai bagunçar a molécula do ozônio e ele vai retornar a ser oxigênio.**"*

Fonte: CAMERA, 2021.

- e) O ozônio é um gás extremamente instável e tóxico, requer mão de obra especializada e condições específicas nos locais de instalação.

O ozônio (O₃) é uma forma triatômica do oxigênio, sendo um gás extremamente instável. O gás ozônio possui um odor repugnante e é facilmente detectável pelos sentidos olfativos humanos em baixos níveis de 0,01 ppm para 0,02 ppm [GRAHAM, (2000), DEW (2005) apud SILVA, GONÇALVES, 2014). Uma exposição de uma hora a concentrações de 2, 4, 15 e 95 mg/L pode causar efeitos sintomáticos, irritantes, tóxicos e letais, respectivamente [SILVA, LUVIELMO, GEYER, PRÁ (2011) apud SILVA, GONÇALVES, 2014].

O ozônio é altamente corrosivo no equipamento e letal para os seres humanos, com uma exposição prolongada, em concentrações acima de 4 ppm (SUSLOW, 2003).

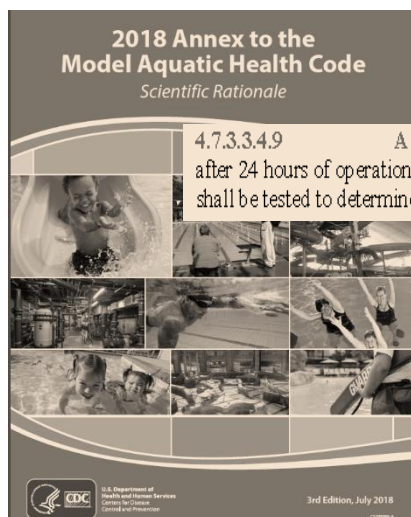
Segundo SANCHES, SILVA, VIEIRA (2003) o ozônio é um gás venenoso, de odor irritante, sem cor perceptível, tendo como concentração máxima permissível na atmosfera 0,1 mg.m⁻³, **necessitando de mão-de-obra especializada para sua manipulação.** Ressalta ainda, que não existem técnicas analíticas suficientemente específicas ou sensíveis para o controle de seus resíduos de forma imediata e eficiente após sua aplicação.

O artigo publicado por LIMA, FELIX, CARDOSO (2021) com o título "*Aplicações e Implicações do Ozônio na Indústria, Ambiente e Saúde*" apresenta nas conclusões:

O ozônio é um gás com um grande potencial de uso para melhorar a segurança biológica, porque é capaz de aniquilar um amplo espectro de patógenos que podem colocar em risco os seres humanos. Essas propriedades sugerem que o ozônio possui um grande potencial para aplicações diversas.

A manipulação do ozônio deve ser feita POR PESSOAS BEM TREINADAS E MANTIDAS TODAS AS CONDIÇÕES DE SEGURANÇA. *Urge a **necessidade de uma regulamentação para o uso do ozônio.** baseadas não só no objetivo do uso, mas também na segurança individual e coletiva do usuário e da população, assim como ocorreu com elementos radioativos e antibióticos, que embora sejam amplamente utilizados, seus riscos foram minimizados por regulamentações específicas. (grifo nosso)*

Aplicação do ozônio no tratamento de águas de piscinas **NECESSITA UMA CASA DE MÁQUINAS PLANEJADA E PREPARADA PARA A SUA UTILIZAÇÃO**. A seguir apresenta-se as exigências que constam no documento “**2018 Model Aquatic Health Code, 3rd Edition / CODE LANGUAGE**” publicado pelo CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development (CDC, 2018a).



4.7.3.3.4.9 Air Space Testing At the time the ozone generating equipment is installed, again after 24 hours of operation, and annually thereafter, the air space within 6 inches of the AQUATIC VENUE water shall be tested to determine compliance of less than 0.1 ppm (mg/L) gaseous ozone.

4.7.3.3.4.9 Teste do Espaço Aéreo - No momento em que o equipamento gerador de ozônio é instalado, novamente após 24 horas de operação, e anualmente a partir daí, o espaço aéreo dentro de 6 polegadas da água do ESPAÇO AQUÁTICO deve ser testado para determinar a conformidade de menos de 0,1 ozônio gasoso ppm (mg/L).

4.9.2.10 Ozone Rooms

4.9.2.10.1 Only Ozone Equipment An ozone EQUIPMENT ROOM shall not be used for STORAGE of chemicals, solvents, or any combustible materials, other than those required for the operation of the recirculation and ozone generating equipment.

4.9.2.10- Salas de Ozônio

4.9.2.10.1- Somente equipamentos de ozônio Uma SALA DE EQUIPAMENTOS de ozônio NÃO DEVE SER USADA PARA ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS QUÍMICOS, solventes ou quaisquer materiais combustíveis, exceto aqueles necessários para a operação do equipamento de recirculação e geração de ozônio.

2018 MAHC CODE

4.0 Aquatic Facility Design & Construction

86

4.9.2.10.2- As salas de ventilação de emergência projetadas para incluir equipamento de ozônio devem ser equipadas COM UM SISTEMA DE VENTILAÇÃO DE EMERGÊNCIA CAPAZ DE FAZER SEIS RENOVAÇÕES DE AR POR HORA.

4.9.2.10.2.1- Entrada de exaustão - A entrada de exaustão deve estar localizada a aproximadamente 6 polegadas (15,2 cm) do piso, no lado oposto da sala da entrada de ar de reposição.

4.9.2.10.2.2- Comando - O sistema de ventilação de emergência deve ser disposto de modo a funcionar sob o comando de um alarme de vazamento de ozônio ou sob o comando de um interruptor manual.

4.9.2.10.2.3- Interruptor manual - O interruptor manual da ventilação de emergência deve estar localizado fora da sala e próximo à porta da sala de ozônio.

- **4.9.2.10.3- As salas de ozônio abaixo do nível** - que estão abaixo do nível devem ser equipadas com ventilação de TIRAGEM FORÇADA CAPAZ DE SEIS RENOVAÇÕES DE AR POR HORA.
- **4.9.2.10.3.1- Entrada de exaustão** - A entrada de exaustão deve estar localizada a aproximadamente 6 polegadas (15,2 cm) do chão, no lado oposto da sala da entrada de ar de reposição.
- **4.9.2.10.3.2- Disposto Tal sistema de ventilação deve ser disposto de modo a:**
 - 1) Executar automaticamente em simultâneo com o equipamento de ozônio e por pelo menos um tempo permitindo 15 trocas de ar após o equipamento de ozônio ser parado,
 - 2) Executar após a ativação do sistema de detecção e alarme de ozônio, e
 - 3) Execute o comando de uma chave manual.

4.9.2.10.4- Sinalização - Além dos sinais exigidos em todas as ÁREAS DE ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS QUÍMICOS, um sinal deve ser afixado no exterior da porta de entrada, declarando "PERIGO - OXIDIZADOR GASOSO - OZÔNIO" em letras não inferiores a 4 polegadas (10,2 cm . Alto).

4.9.2.10.5- Sistema de alarme - Salas contendo equipamentos de geração de ozônio devem ser equipadas com um sistema de detecção e alarme sonoro e visível de ozônio.

4.9.2.10.5.1- Requisitos - O sistema de alarme deve consistir de um alarme sonoro capaz de produzir pelo menos 85 decibéis a uma distância de 10 pés (3,0 m), e um alarme visível consistindo de uma luz intermitente montada à vista da entrada da SALA DE EQUIPAMENTOS de ozônio.

4.9.2.10.5.2 Sensor - O sensor de ozônio deve estar localizado a uma altura de 18-24 polegadas (45,7-61,0 cm) acima do nível do chão.

7- QUESTIONAMENTOS/PONDERAÇÕES/CONTRADIÇÕES INDICADAS/CONCEITUAIS APRESENTADAS POR SR. CARLOS HEISE (CEO PANOZON) ATRAVÉS DE E-MAIL

7.2.1- Informações iniciais

Se existem questionamentos sobre as informações que constam nesse review, o autor apresenta/responde dentro do próprio review os referidos questionamentos/contestações que são apresentados/considerados na interpretação de outro interlocutor. Nesse caso, através de ponderações indicadas pelo Sr. Carlos Heise (PANOZON), que é citado como referência bibliográfica (HEISE, 2022). A citação do e-mail do Sr. Carlos Heise como referência bibliográfica foi comunicada/informada através de contato verbal por telefone e também de forma escrita por e-mail.

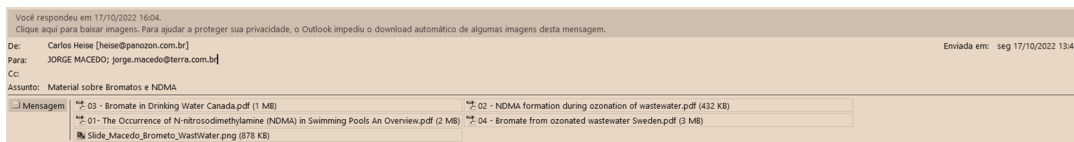
Esses questionamentos/críticas/ponderações **são fundamentais** pois leva ao autor do Review a novamente ler as referências bibliográficas, com certeza leva a descobrir que diversos assuntos/ponderações estavam ausentes do review.

É importante ressaltar que antes de 2020 **não existiam publicações sobre as “desvantagens”** do “ozônio” transferidas ao mercado pelas empresas que vendem ozonizadores para águas de piscinas, inclusive, pela própria PANOZON. Logicamente, nas publicações **somente existiam**, repito, **somente vantagens e vantagens, o que não é uma verdade**, pois todos os sanitizantes apresentam também desvantagens em função das suas características químicas. Existem publicações com desvantagens bem superficiais. Veja a

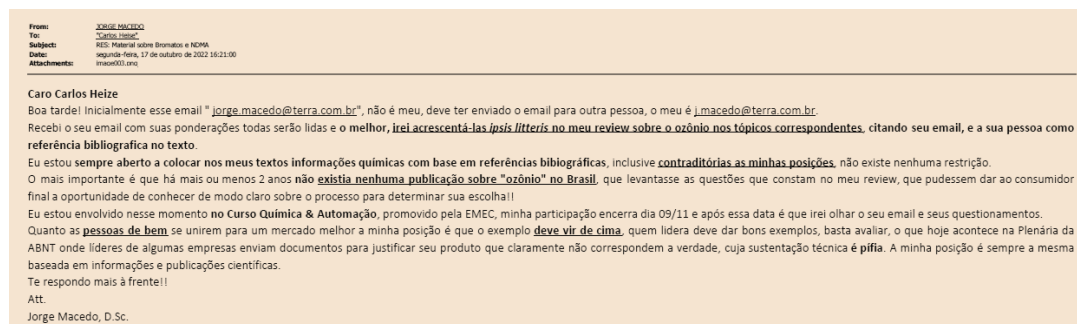
seguir, apresenta-se algumas **desvantagens do excelente sanitizante e oxidante que é o ozônio**. Ressalto a seguir algumas das desvantagens do uso do ozônio, não citadas no corpo do review inicial e que não envolvem aspecto financeiro.

7.2.2- O e-mail do Sr. Carlos Heise (CEO PANOZON) (HEISE, 2022)

O e-mail do Sr. Carlos Heise (HEISE, 2022) foi enviado na **2ª. feira dia 17/10/2022, as 13h48min**, conforme cabeçalho a seguir.



Foi encaminhada uma resposta na **2ª. feira dia 17/10/2022, as 16h21min**, conforme cabeçalho a seguir.



No 2º parágrafo, do e-mail reposta, consta o seguinte texto, transcrito **ipsis litteris**, onde informa o autor do Review que o email do Sr. Carlos Heise (HEISE, 2022), será uma referência bibliográfica do referido review.

...
Recebi o seu email com suas ponderações todas serão lidas e o melhor, irei acrescentá-las ipsis litteris no meu review sobre o ozônio nos tópicos correspondentes, citando seu email, e a sua pessoa como referência bibliográfica no texto.
Eu estou sempre aberto a colocar nos meus textos informações químicas com base em referências bibliográficas, inclusive contraditórias as minhas posições, não existe nenhuma restrição.
...

No 3º e 4º parágrafos do email do Sr. Carlos Heise (HEISE, 2022) consta o transcrito **ipsis litteris**.

Conforme sua solicitação para que eu enviasse por email os pontos que não concordo, listo abaixo como exemplo alguns primeiros pontos que vejo como muito importantes a serem repensados na forma de comunicar. Obs.: Todos os artigos que cito são referências usadas em seus próprios reviews e/ou curso. Não usei nenhum diferente para não haver dúvidas de que estamos usando as mesmas fontes bibliográficas. (grifo nosso)

O e-mail do Sr. Carlos Heise (HEISE, 2022) trouxe em anexo os arquivos indicados a seguir.

01- The Occurrence of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools Na Overview.pdf (2 MB)

The Occurrence of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools: An Overview

Environmental Health Insights
Volume 15: 1–12
© The Author(s) 2021
Article reuse guidelines:

02- NDMA formation during Ozonation of wastewater.pdf (432 KB)

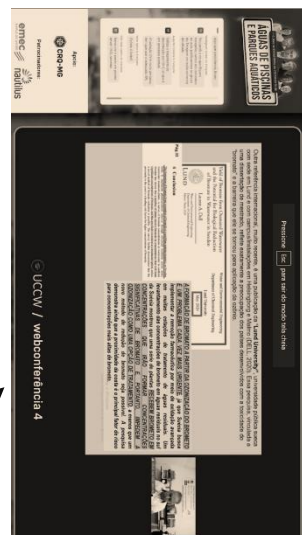
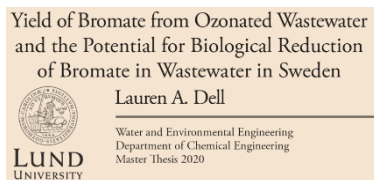
N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers



03- Bromate in Drinking Water Canada.pdf (1MB)



04- Bromate from ozonated wastewater Sweden.pdf (3 MB)



Slide_Macedo_Brometo_WastWater.png (878 KB).

Transcrito de HEISE (2022):

- **Item 1)** A afirmação em seus materiais e cursos que: "Os subprodutos de desinfecção formados pelo ozônio são extremamente mais tóxicos que os subprodutos formados pelos derivados clorados, variando de 100 a 1.000 vezes mais tóxicos!"

RESPOSTA: a toxicidade de uma substância química é função da dose que é aceita para sua ingestão, no caso do meio aquoso é o VMP (Valor máximo permitido). A afirmação referente a maior toxicidade é função dos cálculos baseados nos VMP's apresentados na Portaria GM/MS n.888/2021.

$$\begin{aligned} 100.000 \text{ ng/L (THM)} / 100 \text{ (NDMA)} &= 1.000 \\ 80.0000 \text{ ng/L (AHA's)} / 100 \text{ (NDMA)} &= 800 \end{aligned}$$

Se comparado o VMP do NDMA com os dos THM's e AHA's, o VMP do NDMA é 800 a 1.000 VEZES menor, logo, o NDMA é de **800 a 1.000 vezes mais tóxico**.

QUADRO 4- Valores do VMP (Valor Máximo Permitido) para subprodutos da desinfecção segundo Portaria GM/MS Nº 888/2021.

Subproduto	VMP (µg/L)	VMP (mg/L)	VMP (ηg/L)
NDMA (N-nitrosodimetilamina)	0,1	0,0001	100
Bromatos (BrO ₃ ⁻)	10	0,01	10.000
Ácidos Haloacéticos Totais (AHA's)	80	0,08	80.000
Trihalometanos Totais (THM's)	100	0,1	100.000

Fonte: BRASIL, 2021.

Em página “65” desse review se encontra o texto: ***“O valor proposto para o VMP do Bromato (BrO₃⁻) é 10 vezes menor que o valor proposto para THM's (Trihalometanos) e 8 vezes menor se comparado com o valor proposto para AHA's (Ácidos haloacéticos total).”***

A seguir apresenta-se um dos slides do meu último curso, com a mesma informação.

A pesquisa referente a Tese de Doutorado de HANSEN (2013) confirma a maior toxicidade dos subprodutos bromados, afirmando que, em geral **OS SUBPRODUTOS BROMADOS SÃO MUITO MAIS TÓXICOS DO QUE OS SUBPRODUTOS CLORADOS EQUIVALENTES** (UELLNER, WAGNER, MCCALLA, RICHARDSON, WOO, PLEWA, 2007; PLEWA, KARGALIOGLU, VANKERK, MINEAR, WAGNER, 2002; PLEWA, WAGNER, MUELLNER, HSU, RICHARDSON, 2008).

Kamilla M.S. Hansen Technical University of Denmark DTU PhD Thesis March 2013

Strategies for chemically healthy public swimming pools

PÁG.14
2010) and in general the bromated byproducts are much more toxic than their equivalent chlorinated by-product (Muellner et al., 2007; Plewa et al., 2002; Plewa et al., 2008). So operating swimming pools with bromine as disinfectant is

REDUZIU 60% EM FUNÇÃO DA TOXICIDADE!

DE 25 µg/L (0,025 mg/L) → PARA 10 µg/L (0,01 mg/L)

O valor proposto para o VMP do Bromato (BrO₃⁻) é **10 vezes menor que o valor proposto para THM's (Trihalometanos) e 8 vezes menor se comparado com o valor proposto para AHA's (Ácidos haloacéticos total)**, na Portaria de Consolidação de nº 5/2017 (BRASIL, 2017) foi substituída pela **Portaria GM/MS Nº 888/2021 (BRASIL, 2021)**:

- NDMA (N-nitrosodimetilamina) → 0,1 µg/L (0,0001 mg/L = 100 ηg/L)
- Bromatos (BrO₃⁻) → 10 µg/L (0,01 mg/L = 10.000 ηg/L)
- Ácidos Haloacéticos Totais (AHA's) → 80 µg/L (0,08 mg/L = 80.000 ηg/L)
- Trihalometanos Totais (THM's) → 100 µg/L (0,1 mg/L = 100.000 ηg/L)

OBS.: É necessário agradecer ao autor da referência HEISE (2022), pois, me apresentou um equívoco nas minhas afirmações pois a variação não é de 100 a 1.000 vezes mais tóxicos e sim de 800 a 1.000 vezes mais tóxicos. Com certeza vou corrigir a informação no slide do próximo curso ou palestra.

Transcrito de HEISE (2022):

E em seguida menciona o Bromato e o NDMA como os "subprodutos formados pelo ozônio".

1.1) Conforme fonte abaixo, sabemos que **o Bromato pode também ser formado pela cloração:**

<https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html>

>> Nome do Arquivo Anexo: 03 - Bromate in Drinking Water Canad.PDF

"(...) It should be noted that because **ozone and chlorine can oxidize bromide to HOBr/OBr-**, HOBr can react with organic matter present in water to form brominated DBPs (Cooper et al., 1985; Krasner et al., 1989; Glaze et al., 1993; Siddiqui and Amy, 1993). **This phenomenon is well-known for chlorination but less so for ozonation.** More information can be obtained from the guideline technical documents for THMs and HAAs (Health Canada, 2006, 2008)."

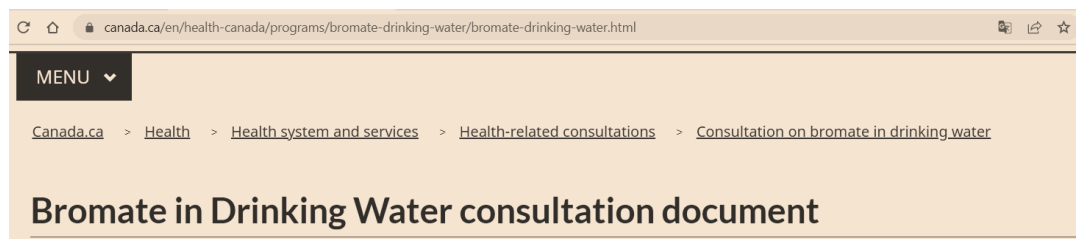
Health Canada (2006). Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document—Trihalomethanes. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.

Health Canada (2008). Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document—Haloacetic acids. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.

RESPOSTA:

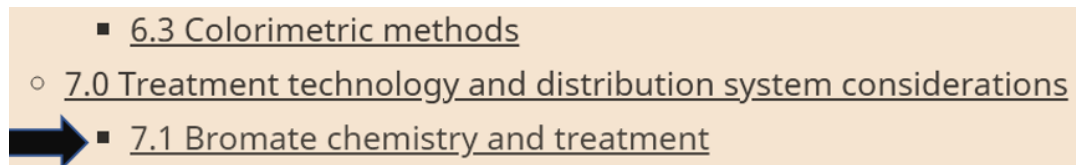
Seguindo o link indicado da referência CANADA (2015) apud HEISE (2022), nos deparamos com algumas informações interessantes.

<https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html>



The screenshot shows a web browser window with the URL [canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html](https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html). Below the address bar is a navigation menu with the text "MENU" and a dropdown arrow. The breadcrumb trail reads: "Canada.ca > Health > Health system and services > Health-related consultations > Consultation on bromate in drinking water". The main heading of the page is "Bromate in Drinking Water consultation document".

Acessamos no índice da página principal o item 7.1, do link indicado pela referência HEISE (2022).



The screenshot shows a navigation menu with the following items:

- [6.3 Colorimetric methods](#)
- [7.0 Treatment technology and distribution system considerations](#)
- ➡ ▪ [7.1 Bromate chemistry and treatment](#)

A blue arrow points to the item "7.1 Bromate chemistry and treatment".

Em seguida dentro do site indicado procuramos o item 7.1 que tratava da formação de bromato, e o primeiro item que aparece é o 7.1.1, **vinculado a formação do bromato no processo de ozonização**. Sem nenhuma dúvida a ozonização, conforme a indicação da referência CANADA (2015) apud HEISE (2022) **A PRINCIPAL REFERÊNCIA de formação de bromato se vincula ozonização**.

7.1 Bromate formation

7.1.1 Ozonation

Considerable research has been conducted to establish the mechanisms for the formation of bromate in ozonated water (Haag and Hoigné, 1983; von Gunten and Hoigné, 1992, 1994; Krasner et al., 1993; Siddiqui and Amy, 1993; Kruithof and Meijers, 1995; Siddiqui et al., 1995; Song et al., 1996, 1997; Amy et al., 1997; Elovitz and von Gunten, 1999; Elovitz et al., 2000; Gillogly et al., 2001; Pinkernell and von Gunten, 2001; Chao and Westerhoff, 2003; von Gunten, 2003; Legube et al., 2004; Naumov and von Sonntag, 2008; Heeb et al., 2014).

Ainda dentro do site indicado pela referência CANADA (2015) apud HEISE (2022) encontramos o item 7.2 sobre a prevenção da formação de bromato, novamente o primeiro item a ser encontrado é sobre o processo de ozonização.

Na leitura da referência CANADA (2015) apud HEISE (2022) encontramos o parágrafo a seguir, referência USEPA (2003), de forma clara, indica **que não é necessário monitorar a formação de BrO₃⁻ (bromato) quando se utiliza solução de hipoclorito**, ressaltando que, não especifica se é hipoclorito de sódio ou de cálcio.

7.2 Preventing bromate formation

7.2.1 Ozonation

system (U.S. EPA, 1998, 2006). The U.S. EPA did not recommend monitoring for systems using hypochlorite as it was estimated that hypochlorite solutions contributed an average of 0.001 mg/L of bromate (U.S. EPA, 2003). However, it has been established that contributions can

Fonte: CANADA (2015) apud HEISE, 2022.

A EPA DOS EUA NÃO RECOMENDOU O MONITORAMENTO PARA SISTEMAS QUE USAM HIPOCLORITO, pois foi estimado que as soluções de hipoclorito contribuíram com uma média de 0,001 mg/L de bromato (USEPA, 2003).

Para não correr o risco de estar equivocada a informação indicada por CANADA (2015) apud HEISE (2022), procurou-se a referência original USEPA (2003), apresenta a seguir a transcrição de parte *ipsis litteris*. A referência USEPA (2003) é ainda mais translúcida no que tange a recomendação de **NÃO MONITORAR bromato no caso da utilização somente de soluções de hipoclorito EM SISTEMAS QUE NÃO USAM OZÔNIO**. Mas que, nos sistemas que utilizam ozônio e hipoclorito DEVE-SE ter cuidado, em resumo, fica claro que somente no uso de **SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO NÃO TEM NENHUMA PREOCUPAÇÃO COM A PRESENÇA DE BROMATO**.

The Advisory Committee discussed these results and, since the bromate level resulting from hypochlorite solutions was small compared to the MCL, did not recommend regulating bromate at systems not using ozone (non-ozone systems). The Advisory Committee recognized that ozone systems also using hypochlorite will have to be careful about the quality of their stock solution.

O Comitê Consultivo discutiu esses resultados e, uma vez que o bromato nível resultante do hipoclorito soluções foi pequeno em comparação com o MCL, **NÃO RECOMENDOU A REGULAMENTAÇÃO BROMATO EM SISTEMAS QUE NÃO USAM OZÔNIO (SISTEMAS SEM OZÔNIO)**. A Consultoria Comitê reconheceu que o sistemas ozônio que também usam hipoclorito tem que ter cuidado com a qualidade sua solução estoque.

Fonte: USEPA (2003) apud CANADA (2015) apud HEISE, 2022.

Nota-se claramente pelas referências indicadas por HEISE (2022), que **não é necessário monitorar a formação de bromato quando da utilização no processo de desinfecção com solução de hipoclorito quando NÃO SE UTILIZA OZÔNIO, COMPROVA que, a formação de bromato está claramente vinculada ao processo de ozonização.**

Imagem a seguir é também uma referência CANADA (2015) apud HEISE (2022) e reporta as mesmas informações que **o monitoramento de bromato é limitado ao uso de ozônio (O₃) e que USEPA (2003) NÃO RECOMENDA O MONITORAMENTO DE SISTEMAS QUE UTILIZAM SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO.**

Quanto a essa referência existe uma avaliação minuciosa por parte do autor a partir da página “101/110” no item “5.1- Publicação relacionada a contribuição de formação de bromatos por derivados clorados”, após a leitura vai se notar de modo claro **como tendenciosa é a sustentação com referências aos dados e afirmações do material**, explica o porquê **NENHUMA PUBLICAÇÃO DE DATA POSTERIOR a 2016** a cita como referência bibliográfica e nem a IOA – Organização Internacional de Ozônio a utiliza como referência para distribuir a responsabilidade da formação de BrO₃⁻ (Bromado) com outros processos de desinfecção.



Health Canada / Santé Canada

Your health and safety... our priority.

Votre santé et votre sécurité... notre priorité.

Bromate in Drinking Water

Fonte: CANADA, 2016 apud HEISE, 2022.

source waters. In the U.S., monitoring of bromate is limited to utilities using O₃. Compliance is based on a running annual average, computed quarterly, of monthly bromate samples collected at the entrance to the distribution system (U.S. EPA, 1998, 2006). The U.S. EPA did not recommend monitoring for systems using hypochlorite as it was estimated that hypochlorite solutions contributed an average of 0.001 mg/L of bromate (U.S. EPA, 2003). However, it has been

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

NOS EUA, O MONITORAMENTO DO BROMATO É LIMITADO ÀS CONCESSIONÁRIAS QUE UTILIZAM O₃. A conformidade é baseada em uma média anual corrente, calculada trimestralmente, de amostras mensais de bromato coletadas na entrada do sistema de distribuição (U.S. EPA, 1998, 2006). A EPA DOS EUA NÃO RECOMENDOU O MONITORAMENTO PARA SISTEMAS QUE USAM HIPOCLORITO, POIS FOI ESTIMADO QUE AS SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO CONTRIBUÍRAM COM UMA MÉDIA DE 0,001 mg/L DE BROMATO (EPA DOS EUA, 2003).

Outra publicação vinculada a referência HEISE (2022) é ainda mais incisiva quanto a vinculação do Bromato ao processo de ozonização.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

5

Bromate (October 2016)

2012, 2013). The weight of evidence suggests that the ozonation of bromide-containing waters and the use of hypochlorite solutions are the primary sources of exposure to bromate in drinking water.

O peso da evidência sugere que a ozonização de águas contendo brometo e o uso de soluções de hipoclorito são as principais fontes de exposição ao bromato na água potável.

Em referência VON GUNTEN (2003) apud CANADA (2016), cujo título é “*Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine*”, indica que **a formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.**

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

A formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável (von Gunten, 2003). No entanto, no caso de soluções de hipoclorito, bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado (Stanford et al., 2011).

O autor desse review, **NÃO ENTENDE** como má fé ou levianas as informações da referência HEISE (2022), com a clara tendência de distribuir a responsabilidade da presença de bromato (BrO₃⁻) também para os derivados clorados, pois, quem vende ozonizadores **não deseja ter o bromato como filho bastardo**, que apareceu em sua vida **há pouco tempo**, é uma desvantagem comercial.

Mas, se HEISE (2022) ler novamente o review, **de forma cartesiana, deixando o lado emocional um pouco de lado**, vai encontrar algumas informações que **não são criação**

do autor desse review, que apenas organiza as publicações. Inclusive são informações que tem como **mãe** a IOA – Organização Internacional do Ozônio.

Fica a pergunta: “**Será que ozônio usado no Brasil é diferente do ozônio internacional, pois em outros países se aceita o bromato como filho da ozonização???**”

Essa vontade de esquecimento de um filho do ozônio é função da sua toxicidade, o bromato é muito tóxico! No Brasil a informação ficou guardada por anos e anos, é considerada uma barreira para utilização do ozônio. Em resumo **a formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato.**

ATENÇÃO! Essa afirmação, **NÃO É DO AUTOR DESSE REVIEW**, mas, de algumas publicações, uma delas em 2007 é de responsabilidade da “*International Ozone Association*” em seu periódico “*Ozone: Science & Engineering*”, que cita no texto por **duas vezes** a mesma informação, para não ficar dúvida apresenta-se a seguir imagens de partes da publicação.

Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association

Volume 29, Issue 6, 2007 pages 429-442

Modelling Bromate Formation During Ozonation

Peter Jarvis^{1*}, Rosie Smith² and Simon A. Parsons¹

Abstract

Pág.1

Bromate formation has been identified as a significant barrier in the application of ozone during water treatment for water sources that contain high levels of bromide. Bromate has been identified as a possible human carcinogen and bromate levels in drinking water are strictly controlled at 10 µg/L in most developed countries.

Pág.3

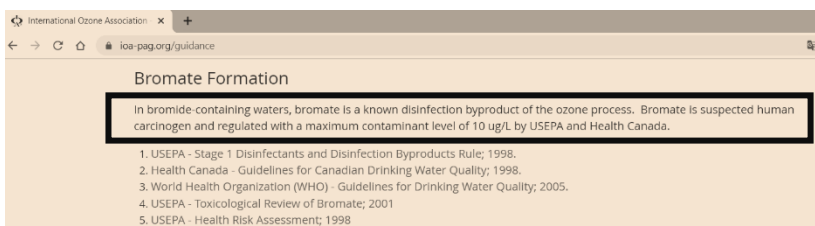
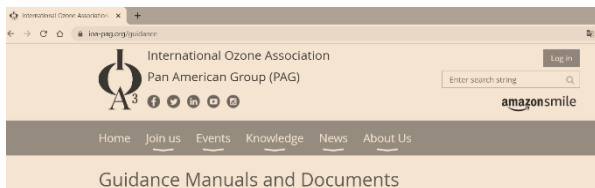
Bromate formation has been the major barrier in the use of ozone for water treatment where the source water contains bromide, particularly given the challenging targets set for the maximum allowable bromate concentration (Magazinovic *et al.*, 2004). A

A formação de bromato foi identificada como uma barreira significativa na aplicação de ozônio durante o tratamento de água para fontes de água que contêm altos níveis de brometo. Bromato foi identificado como um possível carcinógeno humano e bromato os níveis de água potável são estritamente controlados em 10 µg/L na maioria dos países desenvolvidos.

A formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato (MAGAZINOVIC, NICHOLSON, MULCAHY, DAVEY, 2004)

É importante ressaltar que o bromato (BrO₃⁻) é **um subproduto da desinfecção, cuja formação é originária do uso do ozônio** como oxidante no meio aquoso (IOA, 2021), mais uma afirmação da IOA (International Ozone Association), veja a imagem do site a seguir.

Até a Organização Mundial da Saúde no documento com o título “*Bromate in Drinking-water*” (WHO, 2005) confirma a origem da formação bromato (BrO_3^-) **quando é utilizado o processo de ozonização.**



<https://www.ioa-pag.org/guidance>

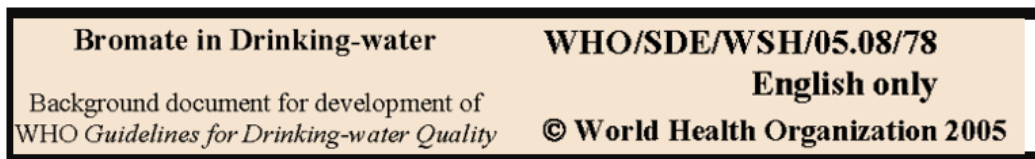
Bromate Formation

In bromide-containing waters, bromate is a known disinfection byproduct of the ozone process. Bromate is suspected human carcinogen and regulated with a maximum contaminant level of 10 ug/L by USEPA and Health Canada.

(<https://www.ioa-pag.org/guidance>)

*Em águas contendo brometo, **o bromato é um conhecido subproduto da desinfecção do processo de ozônio.** O bromato é suspeito de ser cancerígeno para humanos e regulamentado com um nível máximo de contaminante de 10 ug/L pela USEPA e Health Canada.*

Veja o documento da Organização Mundial da Saúde com o título “*Bromate in Drinking-water*” (WHO, 2005) confirma a origem da formação bromato (BrO_3^-) **quando é utilizado o processo de ozonização.**



Pág.1

Bromate may be formed in water during ozonation when the bromide ion is present (Haag & Hoigné, 1983). Under certain conditions, bromate may also be formed in

*O bromato pode ser formado na água **durante a ozonização** quando o íon brometo está presente (HAAG, HOIGNÉ, 1983).*

A seguir mais referências que indicam a relação da ozonização com a presença de bromatos.

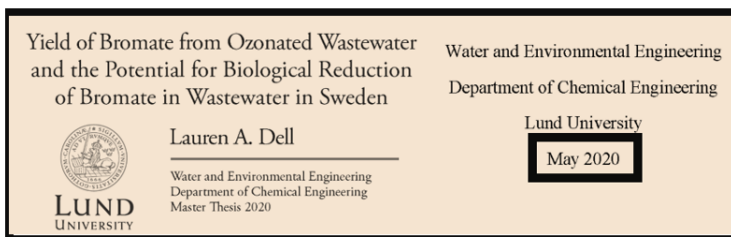
A referência AVERY, JARVIS, MACADAM (2013), ressalta também, que o bromato é geralmente considerado a maior preocupação quando do processo de ozonização.



AVERY, L.; JARVIS, P.; MACADAM, J. **Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater.** Cranfield / Scotland / UK: Scotland's Centre of Expertise for Waters. CREW / James Hutton Institute / Scottish Higher Education Institutes / Cranfield University. 74p. 11/02/2013.

While many organic and inorganic ozonation disinfection/ oxidation by-products have been identified (Table 11), bromate is generally considered to be of greatest concern (von Gunten, 2003) and aldehydes are also important although they are not currently regulated (Silva et al., 2010; Table

Outra referência internacional, muito recente, é uma publicação da “**Lund University**”, universidade pública sueca com sede em Lund e com campus/instalações em Helsingborg e Malmo (DELL, 2020). Essa pesquisa reflete exatamente a preocupação dos países desenvolvidos com a toxicidade do “bromato” e a barreira que ele se tornou para aplicação do ozônio.



Pág.33

6 Conclusion

The formation of bromate from ozonation of bromide is a problem gaining urgency, as Sweden looks to implement pharmaceutical removal through advanced oxidation across its many wastewater treatment plants. A survey of bromide concentrations in wastewater in Sweden has shown that a number of plants receive bromide in concentrations that will form significant concentrations of bromate, and thus preclude ozonation as a treatment option, unless a novel method of bromate reduction is possible. The survey further demonstrates that the proximity to the coast is a leading risk factor for higher concentrations of bromide.

A FORMAÇÃO DE BROMATO A PARTIR DA OZONIZAÇÃO DO BROMETO É UM PROBLEMA CADA VEZ MAIS URGENTE, já que a Suécia busca implementar a remoção farmacêutica por meio de oxidação avançada em muitas estações de tratamento de águas residuais. Um levantamento das concentrações de brometo em águas residuais no sul da Suécia mostrou que uma série de plantas RECEBEM BROMETO EM CONCENTRAÇÕES QUE IRÃO FORMAR CONCENTRAÇÕES SIGNIFICATIVAS DE BROMATO E, PORTANTO, IMPEDEM A OZONIZAÇÃO COMO UMA OPÇÃO DE TRATAMENTO, a menos que um novo método de redução de bromato seja possível. A pesquisa demonstra ainda que a proximidade da costa é o principal fator de risco para concentrações mais altas de brometo.

Até no blog da IOA, veja a **publicação IOA-News**, evento em 2018 que tratou da “Minimização da formação de bromato”.

Tag: bromate

AUGUST 21, 2018

IOA News – Minimizing Bromate Formation
Posted on August 21, 2018 by John Huizenga

<https://www.poxidationtech.com/blog/tag/bromate/>



International Ozone Association
Pan American Group (PAG)

It did not take long for me as someone new to the ozone industry to target Bromate formation as one of the big challenges of water treatment for drinking. We can use ozone to remove multiple toxic pollutants, but in the process run the risk of forming a new one that is challenging to remove. I came to the IOA conference with some questions in the back of my mind and was glad for the opportunity to attend the workshop on “Bromate Formation and Minimization Strategies” by Eric Wert. Bromates are toxic chemical compounds formed in the chemical reaction between bromides and ozone and other oxidizing agents used to treat water

NÃO DEMOROU MUITO PARA QUE EU, COMO NOVATO NA INDÚSTRIA DE OZÔNIO, VISSE A FORMAÇÃO DE BROMATO COMO UM DOS GRANDES DESAFIOS DO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO. Podemos usar ozônio para remover vários poluentes tóxicos, mas no processo corremos o risco de formar um novo que é difícil de remover. Cheguei à conferência da IOA com algumas dúvidas em mente e fiquei feliz com a oportunidade de participar do workshop sobre “Estratégias de formação e minimização de bromatos” de Eric Wert. **BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO** e outros agentes oxidantes usados para tratar a água.

Transcrito de HEISE (2022):

“(…) It should be noted that because **ozone and chlorine can oxidize bromide to HOBr/OBr⁻**, HOBr can react with organic matter present in water to form brominated DBPs (Cooper et al., 1985; Krasner et al., 1989; Glaze et al., 1993; Siddiqui and Amy, 1993). **This phenomenon is well-known for chlorination but less so for ozonation.** More information can be obtained from the guideline technical documents for THMs and HAAs (Health Canada, 2006, 2008).”

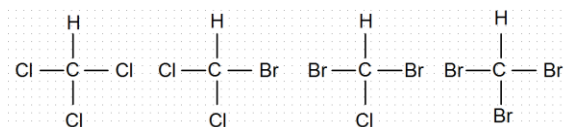
RESPOSTA:

“(…) Deve-se notar que, como o ozônio e o cloro podem oxidar o brometo em HOBr/OBr⁻, o HOBr pode reagir com a matéria orgânica presente na água para formar **DBPS BROMADOS** (Cooper et al., 1985; Krasner et al., 1989; Glaze et al., 1993; Siddiqui e Amy, 1993). **Este fenômeno é bem conhecido para cloração, mas menos para ozonização.** Mais informações podem ser obtidas nos documentos técnicos de diretrizes para **THMs e HAAs** (Health Canada, 2006, 2008).”

Novamente, **NÃO** vou considerar que seja má fé ou leviana por parte do Sr. Carlos Heise, a utilização dessa indicação como referência como exemplo de **formação de bromato (BrO₃⁻)**, talvez pela falta de informação química, por uma avaliação somente emocional **confundiu THM’s (clorados e bromados) e ácidos haloacéticos (HAAs)**, que alguns são “**DBPS BROMADOS**” com o “**BROMATO (BrO₃⁻)**”.

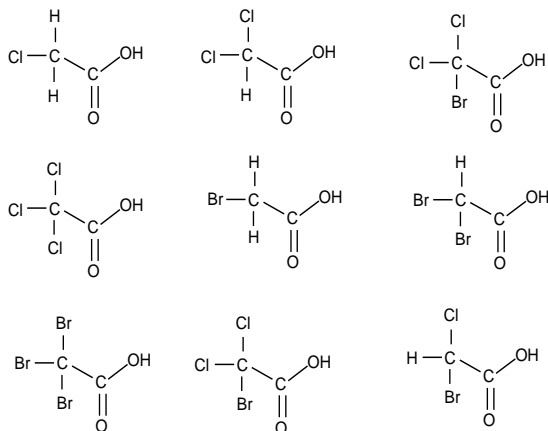
Para evitar novos equívocos apresenta-se a seguir as estruturas químicas dos THM’s e HAA’s para mostrar que esses subprodutos nada tem a ver com **BROMATO**.

O autor da referência HEISE (2022) confundiu “*Conhaque de alcatrão com catraca de canhão*”.



Nome e CAS na sequência da imagem.

Triclorometano ou Clorofórmio (TCM) - CAS = 67-66-3; Bromodichlorometano (BDCM) - CAS = 75-27-4, Dibromoclorometano (DBCM) - CAS = 124-48-1, Tribromometano ou Bromofórmio (TBM) - CAS = 75-25-2.



Nome e CAS na sequência da imagem.

ácido monocloraacético - CAS = 79-11-8
 ácido dicloroacético - CAS = 79-43-6
 ácido tricloroacético - CAS = 76-03-9
 ácido monobromoacético - CAS = 79-08-3
 ácido dibromoacético - CAS = 631-64-1
 ácido bromocloroacético - CAS = 5589-96-8
 ácido bromodichloroacético - CAS = 71133-14-7
 ácido dibromocloroacético - CAS = 5278-95-5
 ácido tribromoacético - CAS = 75-96-7.

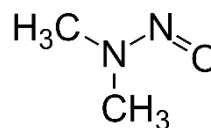
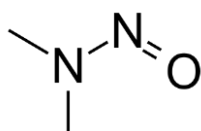
Os THM's (clorados e bromados) e ácidos haloacéticos (HAAs) **podem ser formados pelo processo de desinfecção com derivados clorados**, basta ler os livros, os reviews e/ou a tese de doutorado do autor, que encontrará a informação, **mas**, nada tem a ver com **bromato (BrO₃⁻)**, como quis fazer crer a referência HEISE (2022).

Transcrito de HEISE (2022):

1.2) No caso do NDMA, este só é formado quando existe **presença obrigatória de halogênios** (no caso das piscinas, os derivados clorados). Não encontrei nenhum artigo dos apresentados em seu material que mostra a formação de NDMA apenas com a presença de nitrogênio e ozônio (poderia me esclarecer e mostrar algum que tenha isto?)
 Os textos que você usou de referência mostram diferente disto, veja abaixo:

RESPOSTA:

Inicialmente deve ser ressaltado a estrutura química da N-nitrosodimetilamina (NDMA) que na sua constituição apresenta Carbono, Nitrogênio e Oxigênio, logo, para sua formação é indispensável que haja também **fornecimento de oxigênio**.



Fórmula molecular: C₂H₆N₂O
 Fórmula Estrutural da N-nitrosodimetilamina (NDMA)

Quanto a pergunta após a afirmação “Não encontrei nenhum artigo dos apresentados em seu material que mostra a formação de NDMA apenas com a presença de nitrogênio e ozônio (poderia me esclarecer e mostrar algum que tenha isto?)”

NÃO ENTENDO COMO MÁ FÉ ou LEVIANA, mas sim por falta de conhecimento químico a apresentação da pergunta, bastava analisar o nome **N-nitrosodimetilamina**, se identifica que não existe na molécula somente nitrogênio e oxigênio, proveniente do ozônio, existe também na molécula da NDMA **o carbono**. A resposta para a questão é simples **NÃO É POSSÍVEL formar NDMA somente com o nitrogênio mais oxigênio, proveniente do ozônio!!** Talvez com um olhar mais cartesiano no review a referência teria encontrado a estrutura química da NDMA e notaria que ela possui pelo menos 2 átomos de carbono (C).

A referência HEISE (2022), em função da rápida leitura do Review não viu as informações a seguir, que envolvem a participação do ozônio na formação de NDMA:

*... o radical hidroxil produzido **pela hidrólise de O₃ reage com NO₂** – gerando o radical NO₂^{*}, que vai resultar no N₂O₄ que oxida o DMA em NDMA (veja a nitrosação aprimorada mostrado nas Equações 5-7) (BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019).*

*O terceiro é que a formação da NDMA, tem relação com o composto HCHO (metanal) **gerado durante a oxidação de matéria orgânica por O₃** quando o DMA está disponível (reforçada pela nitrosação) [ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008) apud BIAN, WANG, ZHU, et al., 2019].*

Transcrito de HEISE (2022):

>> Nome do Arquivo Anexo: 01- The Occurrence of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Swimming Pools An Overview

*“O NDMA pode resultar tanto da reação entre a) **dicloramina** (formada a partir do cloro: NH₂Cl) e dimetilamina (presente na ureia e suor), b) quanto pela reação de N₂O₂ (**resultante da reação de cloro e nitritos**) com a dimetilamina” (WALSE, MITCH 2008) apud MANASFI, COULOMB, BOUDENNE 2017)”*

*“**Na água, o NDMA é formado pela adição de cloro à água**, que sofre reação de oxidação e redução formando ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HOCl). A presença de substâncias orgânicas como amônia (NH₃) na água clorada resulta na formação de monocloroamina, dicloroamina ou tricloroamina dependendo do pH da água da piscina. A rápida reação da monocloroamina com amônia seria responsável pela produção de NDMA.”*

RESPOSTA:

Não existem dúvidas que se existir a presença de cloraminas, amônia aumenta a probabilidade de formação de NDMA pelo processo de desinfecção com derivados clorados, pode se exigir ainda a presença **óxido(s) de nitrogênio**. Inclusive **O REVIEW APRESENTA DIVERSOS PARÁGRAFOS** com essas informações, que **não foram INCLUÍDAS/CITADAS** pela referência HEISE (2022), pela simples falta de leitura cartesiana do review e/ou do próprio interesse em não citar as informações:

PÁG.7 e 19

“Inicialmente deve ser citado, **novamente**, que **A DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS TAMBÉM É CAPAZ DE FORMAR A NDMA (N-nitrosamina)**, mas é necessário que utilize **amônia cloração**, onde cloraminas são utilizadas no processo de desinfecção. Impede-se a formação da NDMA no uso de derivados clorados, de forma muito simples, basta fazer a **desinfecção ao “break point”**, pois ao alcançá-lo não existe na água as **“cloraminas”**, que são consideradas as precursoras da NDMA.

Confirma-se que a “cloramina” é uma precursora para formação da **NDMA (N-nitrosamina)**, somente no caso de adição de amônia no meio aquoso (amônia cloração), pelo texto da **Portaria GM/MS nº 888/2021**: “(6) **O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**” (BRASIL, 2021).”

PÁG.9

“Segundo a publicação de WALSE, MITCH (2008) “Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools”, ressalta que, o subproduto da desinfecção a N-nitrosodialquilamina (nitrosamina) altamente cancerígena foi quantificada em piscinas cloradas, banheiras de hidromassagem e aquários. A **N-Nitrosodimetilamina** é a nitrosamina mais abundante que foi detectada. A publicação mostrou diferenças claras de concentração entre os tipos de piscina, com concentrações de nitrosaminas em piscinas cobertas e banheiras de hidromassagem superiores às de piscinas externas, em até 500 vezes a concentração de água potável de 0,7 ng/L (0,00007 µg/L), que é associada a um risco de câncer de um em um milhão ao longo da vida, em função da **carga de precursor de nitrito**. A N-nitrosodimetilamina aponta para uma competição entre a **nitração e a nitrosação de aminas em águas recreativas cloradas** (WALSE, MITCH, 2008).”

PÁG.5

“Os pesquisadores ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008), ZIMMERMANN, WITTENWILER, HOLLENDER (2011) apud SPAHR, CIRPKA, VON GUNTEN, HOFSTETTER (2017) ressaltam que a N-Nitrosodimetilamina (NDMA) e outras N-nitrosaminas **são potentes cancerígenos** que podem ser formados como subprodutos da desinfecção (DBPs) **durante a cloração, cloraminação e ozonização** de água potável e águas residuais.”

PÁG.7

“É importante ressaltar que, **a desinfecção da água com derivados clorados** também pode levar à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA), **desde que a água contenha dimetilamina** e a concentração da N-nitrosodimetilamina (NDMA) está intimamente relacionada à concentração de **cloro, íons amônia e dimetilamina** (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2005). Não se esquecendo da necessidade de oxigênio para compor a estrutura química da N-nitrosodimetilamina (NDMA).”

PÁG.8

“A referência WHO (2017) considera, a época, que “recentemente” foi identificado como um **subproduto da desinfecção da cloraminação** (pela reação de monoclорamina com dimetilamina, um componente onipresente das águas afetadas por descargas de águas residuais) e, **em certa medida, cloração**. O NDMA também pode ser formado como um subproduto do tratamento de troca aniônica da água. A **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) resalta que **O MONITORAMENTO SERÁ OBRIGATÓRIO APENAS ONDE SE PRATIQUE A DESINFECÇÃO POR CLORAMINAÇÃO**.”

Qual a forma de se evitar a formação de NDMA pela utilização de derivados clorados?? **Muito simples e clara**, basta evitar a formação de cloraminas, deve-se utilizar **uma dosagem de derivado clorado para alcançar o break-point**, que facilmente se confirma com um ORP de 700 mV no meio aquoso.

Como o responsável da referência HEISE (2022) teve acesso ao último curso que ministrou o autor desse review, **se fosse de interesse poderia trazer no corpo da referência HEISE (2022)** o slide abaixo, que mostra de modo claro a posição do autor do review.

É POSSÍVEL FORMAR “NDMA” COM A UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS (“CLORO)?

R: SIM!! MAS, É NECESSÁRIO UMA CONDIÇÃO, A PRESENÇA DE CLORAMINAS!

SEGUNDO A LEGISLAÇÃO PORTARIA 888/2021 O MONITORAMENTO DE NDMA DEVE SER REALIZADO COMO OBRIGATÓRIO QUANDO SE PRÁTICA DESINFECÇÃO POR CLORAMINAÇÃO!!

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO

Publicado em: 07/05/2021 | Edição: 05 | Seção: 11 | Página: 127
Órgão: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro

PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021

TABELA DE PADRÃO DE POTABILIDADE PARA SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE(4)

Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMP(2)
N-nitrosodimetilamina	62-75-9	mg/L	0,0001
Trihalometanos total	-	mg/L	0,1

O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação.

NA ÁREA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS DE PISCINAS, BASTA ALCANÇAR O BREAK-POINT NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS E ALCANÇAR UM ORP DE 700 mV, QUE NÃO IRÁ EXISTIR CLORO RESIDUAL COMBINADO (CRC) E NÃO EXISTE RISCO DE FORMAR NDMA!!

Transcrito de HEISE (2022):

Veja neste outro artigo abaixo:

>> Nome do Arquivo Anexo: 02 - NDMA formation during ozonation of wastewater

Que você usa para falar da formação de NDMA a partir do nitrogênio + ozônio que entra na água (como óxidos nitrosos). Essa reação forma NN-hidroxilóxido. Após a formação de NN-Hidroxilóxido, para formar NDMA é necessária uma reação deste composto com o UDMH e para esse UDMH existir, já que o UDMH é formado quando a dicloramina reage com a dimetilamina e produz um intermediário assimétrico de dimetilhidrazina.

Então, obviamente, o “vilão” neste caso é o cloro e não o ozônio.

Inclusive, se você der uma pesquisada na internet, verá que um dos usos de ozônio que mais cresce no mundo é justamente a pré-ozonização em águas de consumo humano para REDUZIR a formação de NDMA, THMs etc. (justamente porque o ozônio atuando na matéria orgânica antes do cloro, evitará a formação dos subprodutos clorados e, conseqüentemente, destes subprodutos tóxicos). (grifo nosso)

RESPOSTA:

Artigo indicado na referência HEISE (2022), transcrito *ipsis litteris*:

Veja neste outro artigo abaixo:

>> Nome do Arquivo Anexo: 02- NDMA formation during Ozonation of wastewater.pdf (432 KB)

N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers



A seguir apresentamos partes da publicação referente a indicação de HEISE (2022) como anexo 2 (*Anexo: 02 - NDMA formation during ozonation of wastewater*). No original da publicação, procuramos as informações indicadas e onde no texto poderia estar citado, por exemplo, UDMH que foi usado por 3 vezes **no texto NÃO ORIGINAL apresentado por HEISE (2022).**

Avaliando as partes do texto original **não encontramos nenhuma relação a com as afirmações digitadas/apresentadas na referência HEISE (2022).** Veja a seguir a imagens do texto original e suas transcrições, fica muito claro que **existe grande diferença do texto digitado/publicado por HEISE (2022) quando se compara com partes da publicação**

original! Já encontrei textos transcritos/digitados, em outra situação, **que, não correspondiam as informações da publicação original.**

O artigo envolve **a formação de N-Nitrosodimetilamina (NDMA) por ozonização** que foi investigada nos efluentes de quatro diferentes estações de tratamento de águas residuais destinadas a reutilização alternativa, envolveu ainda **a ozonização de três polímeros diferentes usados para tratamento de água, incluindo poliDADMAC, poliacrilamida aniônica e poliacrilamida catiônica, enriquecida em águas residuais. As conclusões apresentadas no artigo original são completamente diferentes das informações apresentadas na referência HEISE (2022),** sequer aparece qualquer citação com relação a presença “cloro”, como indica a transcrição do texto *ipsis litteris* de HEISE (2022): **“é necessário previamente ter cloro na água”.**

Entendo que, o autor da referência HEISE (2022) confundiu “centavos novos com sentar nos ovos”.

N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers



Massimiliano Sgroi^{a,b}, Paolo Roccaro^{a,b}, Gregg Oelker^c, Shane A. Snyder^{b,d,*}

ABSTRACT

N-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation by ozonation was investigated in the effluents of four different wastewater treatment plants destined for alternative reuse. Very high levels of NDMA formation were observed in wastewaters from treatment plants non operating with biological nitrogen removal. Selected experiments showed that hydroxyl radical did not have a significant role in NDMA formation during ozonation of wastewater. Furthermore, ozonation of three different polymers used for water treatment, including polyDADMAC, anionic polyacrylamide, and cationic polyacrylamide, spiked in wastewater did not increase the NDMA formation. Effluent organic matter (EfOM) likely reduced the availability of ozone in water able to react with polymers and quenched the produced ·OH radicals which limited polymer degradation and subsequent NDMA production. Excellent correlations were observed between NDMA formation, UV absorbance at 254 nm, and total fluorescence reduction. These data provide evidence that UV and fluorescence surrogates could be used for monitoring and/or controlling NDMA formation during ozonation.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

A formação de N-Nitrosodimetilamina (NDMA) por ozonização foi investigada nos efluentes de quatro diferentes estações de tratamento de águas residuais destinadas a reutilização alternativa. Níveis muito altos de formação de NDMA foram observados em águas residuais de estações de tratamento que não operam com nitrogênio biológico remoção. Experimentos selecionados mostraram que o radical hidroxila não teve um papel significativo no NDMA formação durante a ozonização de águas residuais. Além disso, a ozonização de três polímeros diferentes usados para tratamento de água, incluindo poliDADMAC, poliacrilamida aniônica e poliacrilamida catiônica, enriquecida em águas residuais não aumentaram a formação de NDMA. A matéria orgânica do efluente (EfOM) provavelmente reduziu a disponibilidade de ozônio na água capaz de reagir com polímeros e extinguir os radicais OH• produzidos que degradação limitada do polímero e subsequente produção de NDMA. Excelentes correlações foram observadas entre a formação de NDMA, a absorvência de UV a 254 nm e a redução total da fluorescência. Estes dados fornecer evidências de que substitutos de UV e fluorescência podem ser usados para monitorar e/ou controlar Formação de NDMA durante a ozonização.

M. Sgroi et al. / Chemosphere 1619

To date, there is a lack of knowledge about the nitrosamines precursor pool and formation mechanisms, particularly during ozonation. Typical secondary amines (such as dimethylamine (DMA)), some dyes, and related compounds have been shown to be NDMA precursors upon ozonation, but with very low NDMA yields (i.e., 0.02%) (Andrzejewski et al., 2007; Oya et al., 2008). On the contrary, a limited subset of precursors containing hydrazine (e.g., unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) and semicarbazides) or sulfamide (e.g., N,N-dimethylsulfamide (DMS)) functional group have generated NDMA yields >50% (Schmidt and Brauch, 2008; Kosaka et al., 2009; Marti et al., 2015).

*Até o momento, há uma falta de conhecimento sobre as nitrosaminas pool de precursores e mecanismos de formação, particularmente durante ozonização. Aminas secundárias típicas (como dimetilamina (DMA)), alguns corantes e compostos relacionados demonstraram ser Precursores de NDMA após ozonização, mas com rendimentos de NDMA muito baixos (ou seja, 0,02%) (Andrzejewski et al., 2007; Oya et al., 2008). **No contrário, um subconjunto limitado de precursores contendo hidrazina (por exemplo, dimetilhidrazina assimétrica (UDMH) e semicarbazidas) ou sulfamida (por exemplo, N,N-dimetilsulfamida (DMS) grupo funcional geraram rendimentos de NDMA >50%** (Schmidt e Brauch, 2008; Kosaka et al., 2009; Marti et al., 2015).*

M. Sgroi et al. / Chemosphere 1619

Most of the experiments reported in literature testing NDMA formation during ozonation of water treatment polymers were conducted in synthetic water and did not simulate the impact of a real water matrix (Padhye et al., 2011; Park et al., 2015). Recent studies have reported that molar conversion yields for some compounds, such as DMA and UDMH, can be higher in wastewater as compared to deionized water due to catalyzed reactions with constituents found in wastewater (e.g. ammonia and bromide) (Sgroi et al., 2014; Marti et al., 2015), on the contrary it can be decreased for some other compounds (e.g. DMS) likely owing to the high ozone demand created by effluent organic matter (EfOM) (Marti et al., 2015). Among water treatment polymers, NDMA formation in wastewater matrices upon ozonation has been verified only for the Mannich polymer (Sgroi et al., 2014), but this information is still missing for other polymers. PolyDADMAC and polyamines are used as coagulant in water treatment. On the contrary, polyacrylamide and Mannich polymers are used as flocculants in

A maioria dos experimentos relatados na literatura testando NDMA formação durante a ozonização de polímeros de tratamento de água foram conduzido em água sintética e não simulou o impacto de um matriz hídrica real (Padhye et al., 2011; Park et al., 2015). **Recente estudos relataram que os rendimentos de conversão molar para alguns compostos, como DMA e UDMH,** pode ser maior em águas residuais como em comparação com a água deionizada devido a reações catalisadas com constituintes encontrados em águas residuais (por exemplo, amônia e brometo) (Sgroi et al., 2014; Marti et al., 2015), pelo contrário pode ser diminuído para alguns outros compostos (por exemplo, DMS), provavelmente devido ao alta demanda de ozônio criada por matéria orgânica efluente (EfOM) (Marti et al., 2015). Entre os polímeros de tratamento de água, a formação de NDMA em matrizes de águas residuais após a ozonização foi verificado apenas para o polímero Mannich (Sgroi et al., 2014), mas esta informação ainda está faltando para outros polímeros. PolyDADMAC e poliaminas são usados como coagulante no tratamento de água. Pelo contrário, polímeros de poliacrilamida e Mannich são usados como floculantes em...

1622 M. Sgroi et al. / Chemosphere

4. Conclusions

This study was mainly focused on NDMA formation in wastewater during ozonation. Based on the results of the study, the following conclusions can be presented:

- wastewater ozonation often produced high level of NDMA not in compliance with California's potable reuse requirements (i.e. limit of 10 ng/L);
- wastewater treated by extended biological process and nitrogen removal showed low formation of NDMA during ozonation;
- hydroxyl radicals did not have an important role in NDMA formation during ozonation of wastewater;
- water treatment polymers, including polyDADMAC, anionic polyacrylamide, and cationic polyacrylamide did not increase the NDMA formation during ozonation in wastewater;
- UV absorbance at 254 nm and total fluorescence removal showed excellent correlation with NDMA formation in all the tested wastewaters

Este estudo foi focado principalmente **na formação de NDMA em águas residuais durante a ozonização**. Com base nos resultados do estudo, a podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

- **a ozonização de águas residuais geralmente produz altos níveis de NDMA não em conformidade com os requisitos de reutilização potável da Califórnia (ou seja, limite de 10 ng/L);**
- águas residuais tratadas por processo biológico estendido e nitrogênio a remoção mostrou baixa formação de NDMA durante a ozonização;
- **radicais hidroxila não tiveram um papel importante na formação de NDMA durante a ozonização de águas residuais;**
- polímeros de tratamento de água, incluindo poliDADMAC, aniônicos poliacrilamida e poliacrilamida catiônica não aumentaram a formação de NDMA durante a ozonização em águas residuais;
- Absorvância UV a 254 nm e remoção total de fluorescência mostrou excelente correlação com a formação de NDMA em todos os águas residuais testadas.

Transcrito de HEISE (2022):

“Na água, o NDMA é formado pela adição de cloro à água, que sofre reação de oxidação e redução formando ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HOCl). **A presença de substâncias orgânicas como amônia (NH₃)** na água clorada resulta na formação de monocloroamina, dicloroamina ou tricloroamina dependendo do pH da água da piscina. A rápida reação da monocloroamina com amônia seria responsável pela produção de NDMA.”

RESPOSTA:

O autor do texto da referência HEISE (2022) precisa fazer um curso de Química, pois amônia (NH₃) **não é substância orgânica, compostos orgânicos** são aqueles que possuem carbono (C). O autor da referência HEISE (2022) confundiu amônia com “aminas”, que **são compostos orgânicos derivados da amônia**. Nessa oportunidade o autor da referência HEISE (2022) claramente “*confundiu capitão de fragata com cafetão de gravata*”.

Transcrito de HEISE (2022):

Além disso, quando você diz que "não haveria NDMA em piscina clorada atuando no break-point pois as cloraminas são eliminadas", tem um erro conceitual aqui: no breakpoint realmente você terá água sem as cloraminas mas, para chegar neste ponto, terá passado antes pela formação das mesmas na água, possibilitando a formação do NDMA.

RESPOSTA:

Se a dosagem de derivado clorado corresponde a um residual de cloro livre (CRL) para satisfazer a demanda orgânica e nitrogenada, **a reação é imediata**, não existe tempo necessário para dizer que vai existir cloraminas na água!! Basta avaliar o gráfico representativo do break-point.

A publicação **mais antiga sobre break-point possui 81 anos**, não se conhece nenhuma **PUBLICAÇÃO CIENTÍFICA** que relata **o dito erro conceitual citado em HEISE (2022)**, desconheço qualquer publicação nesse aspecto. O livro da autoria do autor do review como ÁGUAS & ÁGUAS já na 4ª. edição e nenhuma publicação NACIONAL ou INTERNACIONAL **indica ou relata o dito "erro conceitual"** criado pelo autor da publicação HEISE (2022).

7. Griffin, A. E, and N. S. Chamberlain. Some Chemical Aspects of Break-point Chlorination. Jour. N.E. Water Works Assn., 55, 371 (1941).

Quem reconhece que NDMA é vinculada a ozonização é a própria **"The International Ozone Association" (IOA)**.

A vinculação do NDMA (**N-nitrosodimetilamina**) com a **ozonização** encontra-se na dissertação de RODRIGUES (2020) defendida junto à UNICAMP para receber o título de Mestre em Tecnologia, na área de Ambiente, na qual informa que **estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA**.

Transcrito de HEISE (2022):

Conclusão do item 1:

Portanto, se ambos (cloro e ozônio) podem formar o bromato e, para formar NDMA, é necessário um derivado clorado (halogênio), somente pela lógica já é possível concluir que o ozônio não poderia formar produtos "extremamente mais tóxicos com o cloro". Entendo que, no máximo, poderia ser dito que "tanto ozônio quanto os derivados clorados PODEM formar bromatos, dependendo de condições específicas". No caso do NDMA este poderá ser mencionado quando se fala do uso do cloro nas piscinas (inclusive é o tema do principal artigo que você usou para falar do NDMA).

RESPOSTA:

Vou repetir **o que já publicado anteriormente, talvez dessa forma, SE LER 2 VEZES**, ocorra a leitura de forma mais cartesiana e mais racional.

Não existem dúvidas que se existir a presença de cloraminas aumenta a probabilidade de formação de NDMA pelo processo de desinfecção com derivados clorados, se exige ainda a presença de **óxidos de nitrogênio**. Inclusive **O REVIEW APRESENTA DIVERSOS PARÁGRAFOS** com essas informações, que **não foram INCLUÍDAS/CITADAS** pela referência HEISE (2022), pela simples falta de leitura cartesiana do review e/ou **do próprio interesse em não citar as informações:**

Parágrafos do Review

PÁG.7 e 19

*“Inicialmente deve ser citado, **novamente**, que **A DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS TAMBÉM É CAPAZ DE FORMAR A NDMA (N-nitrosamina)**, mas é necessário que utilize **amônia cloração**, onde cloraminas são utilizadas no processo de desinfecção. Impede-se a formação da NDMA no uso de derivados clorados, de forma muito simples, basta fazer a **desinfecção ao “break point”**, pois ao alcançá-lo não existe na água as **“cloraminas”**, que são consideradas as precursoras da NDMA. Confirma-se que a “cloramina” é uma precursora para formação da **NDMA (N-nitrosamina)**, somente no caso de adição de amônia no meio aquoso (amônia cloração), pelo texto da **Portaria GM/MS nº 888/2021**: “(6) **O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação**” (BRASIL, 2021).”*

PÁG.9

*“Segundo a publicação de WALSE, MITCH (2008) “Nitrosamine Carcinogens Also Swim in Chlorinated Pools”, ressalta que, o subproduto da desinfecção a N-nitrosodiamilamina (nitrosamina) altamente cancerígena foi quantificada em piscinas cloradas, banheiras de hidromassagem e aquários. A **N-Nitrosodimetilamina** é a nitrosamina mais abundante que foi detectada. A publicação mostrou diferenças claras de concentração entre os tipos de piscina, com concentrações de nitrosaminas em piscinas cobertas e banheiras de hidromassagem superiores às de piscinas externas, em até 500 vezes a concentração de água potável de 0,7 ng/L (0,00007 µg/L), que é associada a um risco de câncer de um em um milhão ao longo da vida, em função da **carga de precursor de nitrito**. A N-nitrosodimetilamina aponta para uma competição entre a **nitração e a nitrosação de aminas em águas recreativas cloradas** (WALSE, MITCH, 2008).”*

PÁG.5

*“Os pesquisadores ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI (2008), ZIMMERMANN, WITTENWILER, HOLLENDER (2011) apud SPAHR, CIRPKA, VON GUNTEN, HOFSTETTER (2017) ressaltam que a N-Nitrosodimetilamina (NDMA) e outras N-nitrosaminas **são potentes cancerígenos** que podem ser formados como subprodutos da desinfecção (DBPs) **durante a cloração, cloraminação e ozonização** de água potável e águas residuais.”*

PÁG.7

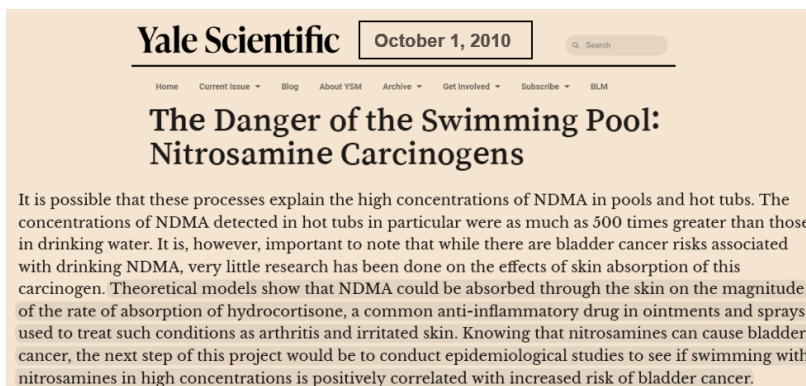
*“É importante ressaltar que, **a desinfecção da água com derivados clorados também pode levar à formação de N-nitrosodimetilamina (NDMA)**, desde que a **água contenha dimetilamina** e a concentração da N-nitrosodimetilamina (NDMA) está intimamente relacionada à concentração de **cloro, íons amônia e dimetilamina** (ANDRZEJEWSKI, KASPRZYK-HORDERN, NAWROCKI, 2005). Não se esquecendo da necessidade de oxigênio para compor a estrutura química da N-nitrosodimetilamina (NDMA).”*

PÁG.8

*“A referência WHO (2017) considera, a época, que “recentemente” foi identificado como um **subproduto da desinfecção da cloraminação** (pela reação de monoclорamina com dimetilamina, um componente onipresente das águas afetadas por descargas de águas residuais) e, **em certa medida, cloração**. O NDMA também pode ser formado como um subproduto do tratamento de troca aniônica da água. A **Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021)** para a N-nitrosodimetilamina (NDMA) ressaltam que **O MONITORAMENTO SERÁ OBRIGATÓRIO APENAS ONDE SE PRATIQUE A DESINFECÇÃO POR CLORAMINAÇÃO**.”*

O uso de derivado clorado levar a formação de NDMA, isto é claro, mas, existe forma de evitar a formação ou reduzir a probabilidade de formação eliminando um precursor do meio aquoso!!

Mas, o caminho **não é fazer narrativas/distorcer ou contar “Estórias” com a informação sobre uma substância química com alta toxicidade** que inclusive **pode ser absorvida pela pele** quando em contato com a água.



É possível que esses processos expliquem as altas concentrações de NDMA em piscinas e banheiras de hidromassagem. O concentrações de NDMA detectadas em banheiras de hidromassagem em particular foram até 500 vezes maiores do que aquelas na água potável. É, no entanto, importante notar que, embora existam riscos de câncer de bexiga associados com a ingestão de NDMA, muito pouca pesquisa foi feita sobre os efeitos da absorção pela pele deste cancerígeno. **Modelos teóricos mostram que o NDMA pode ser absorvido pela pele na magnitude da taxa de absorção de hidrocortisona, um medicamento anti-inflamatório comum em pomadas e sprays usado para tratar condições como artrite e pele irritada.** Sabendo que as nitrosaminas podem causar câncer, o próximo passo deste projeto seria realizar estudos epidemiológicos para ver se nadar com nitrosaminas em altas concentrações está positivamente correlacionada com o aumento do risco de câncer de bexiga.

PERGUNTA-SE: Qual a forma de se evitar a formação de NDMA pela utilização de derivados clorados??

Muito simples e clara, basta evitar a formação de cloraminas, deve-se utilizar uma dosagem de derivado clorado para alcançar o break-point, que facilmente se confirma com um ORP de 700 mV no meio aquoso.

Como o responsável da referência HEISE (2022) teve acesso ao último curso que ministrou o autor desse review, **se fosse de interesse poderia trazer no corpo da referência HEISE (2022) o slide abaixo, que mostra de modo claro a posição do autor desse review.**

É POSSÍVEL FORMAR “NDMA” COM A UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS (“CLORO)?

R: SIM!! MAS, É NECESSÁRIO UMA CONDIÇÃO, A PRESENÇA DE CLORAMINAS!

SEGUNDO A LEGISLAÇÃO PORTARIA 888/2021 O MONITORAMENTO DE NDMA DEVE SER REALIZADO COMO OBRIGATORIO QUANDO SE PRÁTICA DESINFECÇÃO POR CLORAMINAÇÃO!!

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO
Publicado em: 03/05/2021 | Edição: 55 | Seção: 1 | Página: 127
Órgão: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro

PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021

TABELA DE PADRÃO DE POTABILIDADE PARA SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE			
Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMP(2)
N-nitrosodimetilamina	62-75-9	mg/L	0,0001
Trihalometanos totais	-	mg/L	0,1

O monitoramento será obrigatório apenas onde se pratique a desinfecção por cloraminação.

NA ÁREA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS DE PISCINAS, BASTA ALCANÇAR O BREAK-POINT NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS E ALCANÇAR UM ORP DE 700 mV, QUE NÃO IRÁ EXISTIR CLORO RESIDUAL COMBINADO (CRC) E NÃO EXISTE RISCO DE FORMAR NDMA!!

O autor desse review, **NÃO ENTENDE** como má fé ou levianas as informações da referência HEISE (2022), com clara tendência de distribuir a responsabilidade da presença de NDMA também para os derivados clorados, pois, por vender ozonizadores e ter a NDMA como uma filha, que apareceu em sua vida **há pouco tempo**, deve ser uma desvantagem comercial.

Mas, se HEISE (2022) ler novamente o review, **de forma cartesiana deixando de lado o aspecto emocional**, vai encontrar algumas informações que **não são criação do autor desse review, é apenas uma organização das publicações**, inclusive são informações que tem como mãe a IOA – Organização Internacional do Ozônio.

Faço novamente a pergunta: **“Será que ozônio usado no Brasil é diferente do usado internacionalmente, pois internacionalmente se aceita o Bromato e NDMA como filhos da ozonização??”**

A *“The International Ozone Association”* (IOA) reconhece que bromatos e nitrosodimetilamina (NDMA) são subprodutos da ozonização, inclusive em evento organizado pela IOA é apresentado pesquisa com essa informação.



28.3 The synergistic effects of designing ozone with a biologically active filter

I. Zhu, T. Getting, A. Ried, A. Wieland (USA, Germany) (2015)

*... No entanto, as taxas de dosagem de ozônio podem às vezes ser muito alto, aumentando os custos de capital e operacionais e, ao mesmo tempo, possivelmente **formando subprodutos**, como orgânicos assimiláveis carbono (AOC), **bromato e nitrosodimetilamina (NDMA)**. (grifo nosso)*

A vinculação do NDMA (**N-nitrosodimetilamina**) com a **ozonização** encontra-se na dissertação de RODRIGUES (2020) defendida junto à UNICAMP para receber o título de Mestre em Tecnologia, na área de Ambiente, na qual informa que **estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA**.

27

3.2.2 Ozônio

O ozônio não gera subprodutos clorados como os trihalometanos, no entanto, pode gerar orgânicos (aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas) e inorgânicos (bromato). Recentes estudos indicam que o ozônio induz a formação de NDMA (AGBABA *et al.*, 2015; DE VERA *et al.*, 2015; MAO *et al.*, 2014; MOLNAR *et al.*, 2013).

Fonte: RODRIGUES, 2020.

Transcrito de HEISE (2022):

Item 2) Nos materiais onde você cita a formação de bromato pelo ozônio, o correto é deixar explícito que SEMPRE é necessária a pré-condição de existir BROMETO na água, o que é algo muito raro nas águas brasileiras (a não ser que exista algum estudo amplo mostrando o contrário, o que desconheço).

Se não existem estudos amplos mostrando uma presença significativa nas águas brasileiras, torna-se leviano afirmar que este é um problema real para a população de banhistas, fica parecendo "terrorismo", como se toda piscina com ozônio tivesse um risco de formar bromato de forma prejudicial à saúde o que está muito longe da verdade. E, se realmente existisse todo este brometo nas águas brasileiras, este problema seria altamente agravado nas piscinas com os tratamentos convencionais por cloro.

Além disso, no artigo que você usa para mostrar o "perigo dos bromatos", o correto seria **deixar mais claro que é um artigo de efluentes (esgotos industriais) e não de águas de piscinas.**

RESPOSTA:

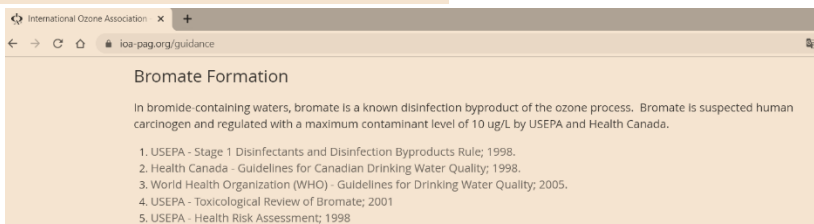
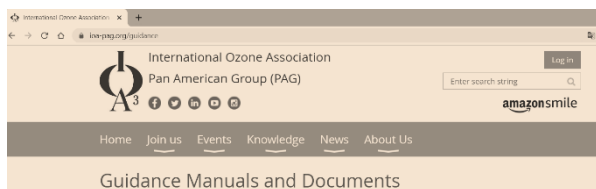
Os textos do review se baseiam **na presença de princípios ativos** que possam reagir entre si e formar novos compostos. Logicamente **se não existir o princípio ativo não vai ocorrer reação química e novos produtos não serão formados, independente de qual é a aplicação ou interesse da informação!!** A imagem original anexada ao review apresenta **o título da publicação e nele está claramente escrito sobre qual é a aplicação.**

Em todas as publicações com imagens dos originais apresentadas pelo autor do review incluem a informação de que **a formação de bromato está vinculada aos níveis de brometo no meio aquoso.**

A vinculação da **formação de bromato é a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a água da fonte contém brometo**, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato, publicada em 2007 é de responsabilidade da “*International Ozone Association*” em seu periódico “*Ozone: Science & Engineering*”, que cita no texto por **duas vezes** a mesma informação, para não ficar dúvida apresenta-se a seguir imagens de partes da publicação.

Novamente, que o bromato (BrO_3^-) é um subproduto da desinfecção, **cuja formação é originária do uso do ozônio** como oxidante no meio aquoso, informação publicada em 2021, é também da IOA (International Ozone Association) (IOA, 2021), veja a imagem do site a seguir.

A Organização Mundial da Saúde no documento com o título “*Bromate in Drinking-water*” (WHO, 2005) confirma a origem da formação bromato (BrO_3^-) **quando é utilizado o processo de ozonização.**



<https://www.ioa-pag.org/guidance>

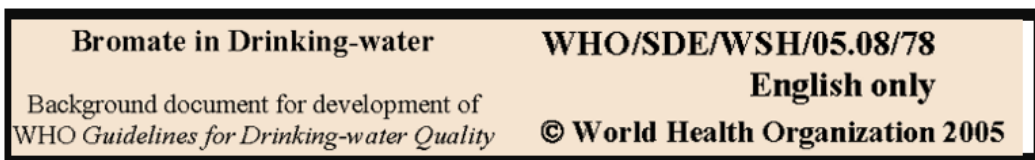
Bromate Formation

In bromide-containing waters, bromate is a known disinfection byproduct of the ozone process. Bromate is suspected human carcinogen and regulated with a maximum contaminant level of 10 µg/L by USEPA and Health Canada.

(<https://www.ioa-pag.org/guidance>)

Em águas contendo brometo, o bromato é um conhecido subproduto da desinfecção do processo de ozônio. O bromato é suspeito de ser cancerígeno para humanos e regulamentado com um nível máximo de contaminante de 10 µg/L pela USEPA e Health Canada.

Veja o documento da Organização Mundial da Saúde com o título “*Bromate in Drinking-water*” (WHO, 2005) confirma a origem da formação bromato (BrO_3^-) quando é utilizado o processo de ozonização.



Pág.1

Bromate may be formed in water during ozonation when the bromide ion is present (Haag & Hoigné, 1983). Under certain conditions, bromate may also be formed in

No blog da IOA, existe a publicação **IOA-News** do evento que tratou da “Minimização da formação de bromato”, relaciona ozonização com formação de bromato. Existe no texto a afirmação que: **“BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO”**.

Tag: bromate

AUGUST 21, 2018

IOA News – Minimizing Bromate Formation

Posted on August 21, 2018 by John Hulzenga

<https://www.oxidationtech.com/blog/tag/bromate/>



It did not take long for me as someone new to the ozone industry to target Bromate formation as one of the big challenges of water treatment for drinking. We can use ozone to remove multiple toxic pollutants, but in the process run the risk of forming a new one that is challenging to remove. I came to the IOA conference with some questions in the back of my mind and was glad for the opportunity to attend the workshop on "Bromate Formation and Minimization Strategies" by Eric Wert. Bromates are toxic chemical compounds formed in the chemical reaction between bromides and ozone and other oxidizing agents used to treat water

NÃO DEMOROU MUITO PARA QUE EU, COMO NOVATO NA INDÚSTRIA DE OZÔNIO, VISSE A FORMAÇÃO DE BROMATO COMO UM DOS GRANDES DESAFIOS DO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO. Podemos usar ozônio para remover vários poluentes tóxicos, mas no processo corremos o risco de formar um novo que é difícil de remover. Cheguei à conferência da IOA com algumas dúvidas em mente e fiquei feliz com a oportunidade de participar do workshop sobre "Estratégias de formação e minimização de bromatos" de Eric Wert. **BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO** e outros agentes oxidantes usados para tratar a água.

Nos parece que o autor da referência HEISE (2022), não lê a própria referência que indica, onde **"afirma não existir interesse de monitoramento de Bromato para tratamento de água com hipoclorito"**! Logo, deve-se monitorar somente quando se utiliza ozônio, **NOS EUA, O MONITORAMENTO DO BROMATO É LIMITADO ÀS CONCESSIONÁRIAS QUE UTILIZAM O₃.**

Health Canada Santé Canada Your health and safety... our priority. Votre santé et votre sécurité... notre priorité.

Bromate in Drinking Water

source waters. In the U.S., monitoring of bromate is limited to utilities using O₃. Compliance is based on a running annual average, computed quarterly, of monthly bromate samples collected at the entrance to the distribution system (U.S. EPA, 1998, 2006). **The U.S. EPA did not recommend monitoring for systems using hypochlorite as it was estimated that hypochlorite solutions contributed an average of 0.001 mg/L of bromate (U.S. EPA, 2003).** However, it has been

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

13

Fonte: CANADA, 2016 apud HEISE, 2022.

NOS EUA, O MONITORAMENTO DO BROMATO É LIMITADO ÀS CONCESSIONÁRIAS QUE UTILIZAM O₃. A conformidade é baseada em uma média anual corrente, calculada trimestralmente, de amostras mensais de bromato coletadas na entrada do sistema de distribuição (U.S. EPA, 1998, 2006). **A EPA DOS EUA NÃO RECOMENDOU O MONITORAMENTO PARA SISTEMAS QUE USAM HIPOCLORITO, POIS FOI ESTIMADO QUE AS SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO CONTRIBUÍRAM COM UMA MÉDIA DE 0,001 mg/L DE BROMATO (EPA DOS EUA, 2003).**

Os valores indicados para utilização de ozônio (O₃) no tratamento de águas, **com relação ao níveis de brometo nas águas é muito baixo e fáceis de serem alcançados**, sendo indicada a concentração máxima de 6 µg/L, não se trata qualquer ilação é um problema real a presença de brometos acima desse nível quando se utiliza a ozonização.

Inactivation of waterborne viruses by ozone: Kinetics and mechanisms
Camille WOLF
Présentée le 9 août 2019
à la Faculté de l'environnement naturel, architectural et construit
Laboratoire de chimie environnementale
Programme doctoral en génie civil et environnement
2019
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences
Pág.27 1.2.3 Disinfection by-products Pág.27 1.2.3 Disinfection by-products
(BrO₂) because of its carcinogenic effects. The maximum contaminant level has been established to 10 µg l⁻¹ by EU and USEPA. For Br⁻ levels above 50-100 µg/l, bromate formation become already a problem. To mlti-
Em publicação de pesquisa de Doutorado na França (WOLF, 2019), afirma que: "para níveis de Br (Bromato) acima de 50-100 µg/L, a formação de bromato já se tornou um problema".

A Nova Zelândia, há mais de 16 anos, nos documentos "Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2008)" e "Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2018)" propõe que, antes da ozonização, a concentração máxima de bromato não deve exceder 0,006 mg/L (6 µg/L).

Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)
2005 Revisado em 2018
Water suppliers must meet the following requirements.
2. The bromate concentration in the treated water does not exceed a concentration of 0.01 mg/L. This can be determined by direct measurement of bromate or by showing that the bromide concentration in the water before ozonation does not exceed 0.006 mg/l. Bromate is potentially a Priority 2a determinant. (see section 8.3.3).
66 Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2008)
4. The bromate concentration in the treated water does not exceed a concentration of 0.01 mg/L. This can be determined by direct measurement of bromate or by showing that the bromide concentration in the water before ozonation does not exceed 0.006 mg/L. Bromate is potentially
82 Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)
A concentração de bromato na água tratada não excede a concentração de 0,01 mg/L. Isso pode ser determinado por medição direta de bromato ou MOSTRANDO QUE A CONCENTRAÇÃO DE BROMETO NA ÁGUA ANTES DA OZONIZAÇÃO NÃO EXCEDE 0,006 mg/L (6 µg/L).

Fica claro que o autor da publicação HEISE (2022) deseja simplesmente, trazer **NARRATIVAS** e **POSIÇÕES CONCEITUAIS**, sem sustentação química, como tentativa de **desvincular/dividir a relação do ozônio com seus filhos "BROMATO" e "NDMA"**, enquanto o **correto e de grande importância** é transferir informações ao mercado de como fazer uso da excelente tecnologia de aplicação do ozônio e como deve-se alcançar **A MINIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DURANTE A OZONIZAÇÃO (Bromatos e NDMA)**, como indica a publicação da Tese de Doutorado de VATANKHAH (2019). Pois o ozônio é um excelente sanitizante/oxidante dentro da rede hidráulica.

A thesis submitted to the Faculty and Board of Trustees of the Colorado School of Mines in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Civil and Environmental Engineering). Hooman Vatankhah 22/05/2019

potential human health concern [7]. Among oxidation/disinfection by-products, some of them such as bromate (BrO₃⁻) and nitrosamines, e.g., N-nitrosodimethylamine (NDMA), are reported as (possible) human carcinogens and therefore, minimization of their formation during ozonation is of great importance [8, 9]. In drinking water applications, a guideline concentration of 10 µg/L

Se o autor da referência HEISE (2022) **tivesse assistido o curso do autor desse review e/ou tivesse assistido os vídeos das aulas** iria descobrir que no curso foi ensinado **como reduzir a probabilidade de formação dos subprodutos do ozônio**. Inclusive para facilitar aos participantes foram apresentados slides para demarcar o início das informações das atitudes para **reduzir a probabilidade de formação de bromato e NDMA** quando no uso da ozonização.

COMO EVITAR A FORMAÇÃO DE BROMATO COM A UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO??

COMO CONTROLAR A FORMAÇÃO DE NDMA COM UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO?

Transcrito de HEISE (2022):

o correto é deixar explícito que SEMPRE é necessária a pré-condição de existir BROMETO na água, o que é algo muito raro nas águas brasileiras (a não ser que exista algum estudo amplo mostrando o contrário, o que desconheço) (grifo nosso)
Se não existem estudos amplos mostrando uma presença significativa nas águas brasileiras, torna-se leviano afirmar que este é um problema real para a população de banhistas, fica parecendo "terrorismo",....(grifo nosso)

Infelizmente a narrativa do autor da referência HEISE (2022) **é sempre a mesma, TENTANDO DESVINCULAR** ozônio do seu filho “bromato”, realmente o brometo é íon comumente encontrado na natureza junto ao cloreto, devido as suas propriedades químicas semelhantes, que ocorre em menor quantidade. Os esgotos industriais podem contribuir para aumentar a sua concentração em mananciais. Se fizer a leitura dos livros do autor do review encontrará que ele pode participar na reação entre cloro e matéria orgânica natural, que forma THMs bromados e ácido acético halogenado, que a velocidade de formação de THM aumenta em função das concentrações do íon brometo, influenciada por exemplo, pela temperatura, pH.

O autor da publicação HEISE (2022) **mostra o completo desconhecimento**, ao afirmar desconhecer pesquisa sobre brometo em águas brasileiras, **o motivo é simples**, a presença de brometo **não é significativa do ponto de vista da Saúde Pública ou regulamentar, não foi estabelecido um VMP pela Portaria nº 2.914/2018 e nem para Portaria GM/MS nº 888/2021**, por isso não é encontrada pesquisa específica sobre a presença de Br⁻ (Brometo) nas águas do Brasil. **O NÍVEL DE BROMETO (Br⁻) TEM INTERESSE SOMENTE SE UTILIZAR OZONIZAÇÃO!!**

Mas, a publicação da FIOCRUZ/MS de DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al. (2017), ressalta que, o papel do brometo como precursor de bromato na **DESINFECÇÃO DA ÁGUA POR OZONIZAÇÃO** no processo de tratamento, requer atenção: **BROMATO** é considerado um mutagênico e um provável carcinogênico, com VMP igual a 0,010 mg L⁻¹ em águas destinadas ao consumo humano.

Segundo GONÇALVES, CAMÕES, PAIVA, et al. (2004) apud DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al. (2017), **concentrações de brometo tão baixas quanto 0,05 mg L⁻¹ (50 µg/L) são suficientes para produzir bromato**, durante experimentos de ozonização em águas tratadas por coagulação e filtração, mas não há considerações sobre as condições em que a reação é conduzida.

Para o conhecimento do autor da publicação HEISE (2022) e comprovar que é possível a existência de brometo em águas nacionais indico atenção a conclusão de DOVIDAUSKAS, OKADA, IHA, CAVALLINI, et al. (2017) que afirma:

CONCLUSÕES

“...informam que concentrações de brometo tão baixas quanto 0,05 mg.L⁻¹ são suficientes para produzir bromato, mas não há considerações sobre as condições em que a reação é conduzida. DESSA FORMA, UMA POSSÍVEL UTILIZAÇÃO DA OZONIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DE “IBITINGA” DEVERIA SER AVALIADA COM CUIDADO. (grifo nosso)

Perguntas: O autor da referência HEISE (2022) vendeu algum equipamento para cidade de Ibitinga, nordeste do Estado de São Paulo?? É LEVIANO afirmar que a presença de Br⁻ é um problema real para a população de banhistas ou fica parecendo "TERRORISMO"?

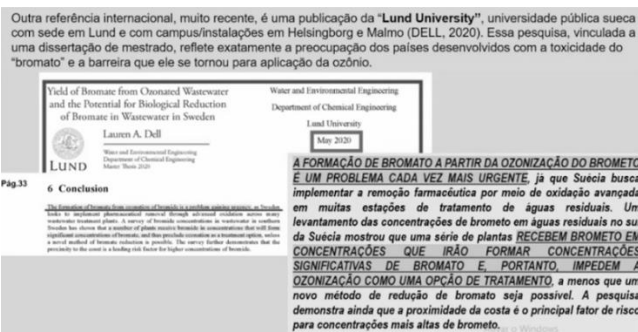
Sem nenhuma dúvida antes de instalar um ozonizador **É NECESSÁRIO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS DE PISCINAS a realização de análise de brometo na água que será utilizada no tanque da piscina!**

A presença de brometo em concentrações que irão formar concentrações significativas de bromato **impedem a ozonização como uma opção de tratamento, É UMA POSIÇÃO INTERNACIONAL** (DELL, 2020).

Transcrito de HEISE (2022):

>> Nome do Arquivo Anexo: 04 - Bromate from ozonated wastewater Sweden.pdf

Note por exemplo no slide onde você mostra este artigo no seu curso, que, apesar de colocar o parágrafo do abstract inteiro (o que acho correto), você grifou e colocou em negrito para chamar a atenção somente o início da frase que fala da "formação do bromato ser um problema cada vez mais urgente" **mas não grifou a continuação da mesma frase que menciona que é por causa da implementação de ozonização para remoção de resíduos farmacêuticos de efluentes.** (grifo nosso)



RESPOSTA:

A aula do autor do review é sobre o assunto que se refere a possibilidade de **formar bromato em função da presença do princípio ativo brometo** e a forma de apresentação **quem decide é o autor desse review**, sempre será apresentado todos os aspectos chamando atenção para o **tópico em discussão**.

O slide a seguir é também do curso, mas, não ocorreu o interesse de apresentar no corpo da referência HEISE (2022), pois, até no blog da IOA, existe a publicação **IOA-News** sobre um evento que tratou da "Minimização da formação de bromato". No texto existe a afirmação de que **"BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO"**.

Tag: bromate

AUGUST 21, 2018

IOA News – Minimizing Bromate Formation

Posted on August 21, 2018 by John Hutzinger

<https://www.oxidationtech.com/blog/tag/bromate/>



International Ozone Association
Pan American Group (PAG)

It did not take long for me as someone new to the ozone industry to target Bromate formation as one of the big challenges of water treatment for drinking. We can use ozone to remove multiple toxic pollutants, but in the process run the risk of forming a new one that is challenging to remove. I came to the IOA conference with some questions in the back of my mind and was glad for the opportunity to attend the workshop on "Bromate Formation and Minimization Strategies" by Eric Wert. Bromates are toxic chemical compounds formed in the chemical reaction between bromides and ozone and other oxidizing agents used to treat water.

NÃO DEMOROU MUITO PARA QUE EU, COMO NOVATO NA INDÚSTRIA DE OZÔNIO, VISSE A FORMAÇÃO DE BROMATO COMO UM DOS GRANDES DESAFIOS DO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO. Podemos usar ozônio para remover vários poluentes tóxicos, mas no processo corremos o risco de formar um novo que é difícil de remover. Cheguei à conferência da IOA com algumas dúvidas em mente e fiquei feliz com a oportunidade de participar do workshop sobre "Estratégias de formação e minimização de bromatos" de Eric Wert. **BROMATOS SÃO COMPOSTOS QUÍMICOS TÓXICOS FORMADOS NA REAÇÃO QUÍMICA ENTRE BROMETOS E OZÔNIO**, e outros agentes oxidantes usados para tratar a água.

O autor da referência HEISE (2022) deveria montar um "curso" e faria a apresentação do modo e da forma que entendesse com suas narrativas, a melhor opção, **seria ter adquirido vagas para seus funcionários e/ou parceiros fizessem o curso do autor do review e pudessem trazer suas opiniões.**

Transcrito de HEISE (2022):

*Diversas pessoas que fizeram seu curso nos procuraram para questionar sobre a formação de bromatos. Quando mostramos para eles a frase inteira e mostramos a real intenção do estudo, **teve gente até questionando se não era por má fé de sua parte para defender a indústria do cloro. Veja como fica criada uma situação difícil.***

*Gostaria de lembrá-lo inclusive do que comentei na conversa, **que até hoje não encontrei estudos de formação de bromatos por ozônio específico para piscinas (justamente porque entendo que isto é uma condição raríssima no mundo inteiro).***

Enfim, essas são minhas observações iniciais. Como comentei no início, se tivermos uma comunicação mais clara para os consumidores e profissionais da área, todos serão beneficiados com isto.

Aguardo seu retorno com suas considerações.

Um forte abraço!

RESPOSTA:

Transcrição *ipsis litteris*:

*"Diversas pessoas que fizeram seu curso nos procuraram para questionar sobre a formação de bromatos. Quando mostramos para eles **a frase inteira e mostramos a real intenção do estudo, teve gente até questionando se não era por má fé de sua parte para defender a indústria do cloro.** Veja como fica criada uma situação difícil."* (grifo nosso)

Infelizmente nos parece que o autor da referência HEISE (2022), com certeza, mostrou **a frase errada aos seus interlocutores sobre os bromatos**, ou mostrou **um texto digitado sem apresentar o original**, onde o papel aceita tudo! Todos os participantes do curso receberam assistiram a aula e receberam o arquivo, poderiam **ler no tempo que desejassem a referida frase de interesse do autor da publicação HEISE (2022)**. Até onde se tem conhecimento, todos os participantes do curso sabiam ler e interpretar uma frase, **será que entendem SOMENTE quando o autor da referência HEISE (2022) faz a leitura junto?**

Mas, a partir dessa atualização do review com a inclusão das respostas a referência HEISE (2022) NÃO HAVERÁ MAIS DÚVIDAS SOBRE “BROMATOS” e ‘NDMA’.

Quanto aos participantes do meu curso, tinham toda a liberdade de questionarem o autor, pois tudo é ao vivo, com a palavra disponível a quem tivesse interesse!!

Na interpretação do autor do review, “a situação difícil” ficou para esses participantes que durante anos e anos receberam informações incompletas sobre o processo de ozonização:

→ Descobriram, alguns afirmaram, que nunca tinham sequer ouvido falar sobre a existência de “BROMATO” e ‘NDMA’, o mais importante, que esse desconhecimento era função da afirmação EM VÍDEO DO AUTOR DA REFERÊNCIA HEISE (2022) que o subproduto do processo de desinfecção com ozônio é somente o oxigênio!! O vídeo foi encaminhado ao autor do review por um dos participantes do curso!!

→ Descobriram que era necessário avaliar qual o tamanho da rede hidráulica de retorno da água de piscina ao tanque, pois, o ozônio atua somente dentro da rede hidráulica, que é necessário ter tempo de contato e concentração mínima para utilizar da sua grande capacidade de desinfecção e oxidação! Como o ozônio é considerado um “desinfetante secundário”, não consegue garantir a qualidade microbiológica na água do tanque da piscina, pois não mantém residual.

→ Descobriram, que o ozônio como tratamento ÚNICO de águas de piscinas consegue garantir a qualidade microbiológica da água SOMENTE dentro da rede hidráulica, NÃO GARANTE a eliminação da contaminação da água do tanque da piscina, pois, como já citado, não mantém residual no meio aquoso. Não manter residual, é considerada uma desvantagem do uso do ozônio pela própria PANOZON.



<https://panozon.com.br/blog/como-funciona-gerador-de-ozonio-para-piscinas/>

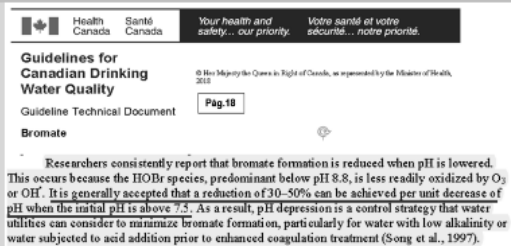
→ Descobriram que ozônio precisa de um tempo de contato mínimo, com o meio aquoso, para piscinas o indicado é de 1 a 2 minutos de acordo com a concentração de ozônio gerada (mínimo 1 mg/L para natação piscinas e 1,3 mg/L para spas), o ozônio dissolvido concentrações de ozônio atingirão 0,3 a 0,5 mg/L prontamente). Os geradores de ozônio para águas de piscinas tem essa capacidade de geração?

→ Descobriram, que deveriam escolher qual a finalidade do processo de ozonização nas águas da piscinas se para desinfecção/oxidação ou somente para oxidação.

→ Descobriram, para ocorrer a efetividade do processo de desinfecção e oxidação com ozonização, existem diversas referências bibliográficas (nacionais e internacionais), que afirmam ser necessário que ozônio seja injetado na água da piscina em pH 6,5 para atuar como sanificante/oxidante!

As referências "World Health Organization" (WHO, 2004, 2017) reproduzem as mesmas informações com textos idênticos, ressaltando que, a formação de bromato durante a ozonização depende de vários fatores, incluindo **concentrações de brometo e ozônio** e o pH.
Não é praticável remover brometo da água bruta, e é difícil remover o bromato uma vez formado, embora a filtragem de carvão ativado granular foi relatada como eficaz em certas circunstâncias. A formação de bromato pode ser minimizada com o uso de menor dose de ozônio, menor tempo de contato e uma concentração de ozônio residual mais baixa.
Operando em pH mais baixo (por exemplo pH 6,5) seguido pelo aumento do pH após a ozonização também reduz a formação de bromato, e a adição de amônia também pode ser eficaz. A adição de peróxido de hidrogênio pode aumentar ou diminuir a formação de bromato, dependendo do ponto em que é adicionada e das condições de tratamento aplicadas e locais.

O Canadá através do "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document" (CANADA, 2018), ressalta que, é geralmente aceito que **UMA REDUÇÃO DE 30-50% PODEM SER ALCANÇADA POR UNIDADE DE REDUÇÃO DE pH QUANDO O pH INICIAL ESTÁ ACIMA DE 7,5**. Como resultado, **a depressão do pH é uma estratégia de controle** que as concessionárias de água podem considerar para minimizar a formação de bromato, particularmente para água com baixa alcalinidade ou água submetida à adição de ácido antes do tratamento de coagulação aprimorado [SONG, WESTERHOFF, MINEAR, AMY (1997) apud CANADA, 2018]




<https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-bromate/bromate-2018-final-eng.pdf>

➔ **Descobriram** que **é indicado** que antes de se instalar um ozonizador se faça uma análise de brometo da água que será utilizada no tanque da piscina.

➔ O melhor é que no curso, os alunos foram apresentados a maior especialista do Brasil de ozônio, ocorreu uma aula com a especialista, **ela preparou a sua apresentação da forma independente!** Sendo muito elogiada por sua clareza e todas as informações baseadas em referências bibliográficas!!

Ela foi extremamente clara, não deixando nenhuma dúvida da necessidade de condições/exigências para o ozônio ser eficiente inclusive nas piscinas, confirmando todas as afirmações das referências bibliográficas utilizadas pelo autor do Review que foram apresentadas na sua aula, **apresentou publicações** que o Autor do Review não tinha utilizado sobre o mesmo tema! Nessa aula também ao vivo, **nenhum participante** levantou para a palestrante **qualquer questionamento** sobre a vinculação do ozônio com os seus filhos "BROMATO" e "NDMA"! Inclusive ela **apresentou slides mostrando essa** relação. A seguir alguns dos slides por ela apresentados no curso!!



Subprodutos do ozônio

A formação de subprodutos de desinfecção (DBP) está associada a todos os desinfetantes e oxidantes, no entanto, o DBP de maior preocupação ao usar ozônio é o bromato (BrO₃⁻), um DBP que se forma a partir de brometo de ocorrência natural (Br⁻) em água bruta (Legube et al., 2004).

Se os Ions brometo estiverem presentes, eles podem ser oxidados a bromato e bromofórmiol por meio de reações com O₃. Os limites para esses contaminantes, que podem ser facilmente excedidos, são 0,1 e 0,01 mg / L, respectivamente, com desejo de zero.

NDMA

- Recentemente, vários trabalhos foram feitos sobre a formação de NDMA durante a ozonização (Gunten et al., 2010; Hollender et al., 2009; Schmidt e Brauch, 2008; Zimmermann et al., 2011).
- Infelizmente, o caminho para a formação desse contaminante cancerígeno parece complexo.
- Consequentemente, é essencial que os pesquisadores façam esforços conjuntos para identificar o precursor, a fim de traçar estratégias sobre como reduzir sua ocorrência. (Gunten et al., 2010; Schmidt e Brauch, 2008) sugeriram que algo semelhante a N,N-dimetilsulfamida (DMS), que foi anteriormente dito ser um metabólito desconhecido da toliifluanida e fungicida, poderia ser um precursor de NDMA quando reagido com ozônio na presença de brometo.



O autor desse review, **NÃO ENTENDE** como **MÁ FÉ** ou **LEVIANA** as informações da referência HEISE (2022), com a clara tendência de distribuir a responsabilidade da presença de bromato (BrO_3^-) e NDMA **também para os derivados clorados**, pois, quem vende ozonizadores **não deseja ter o BROMATO e NDMA como filhos bastardos**, cuja relação com ozônio foi escondida por anos e anos, aparecem na sua vida **há pouco tempo**, se tornam uma desvantagem comercial.

Ressalto novamente, fica claro que o autor da publicação HEISE (2022) deseja simplesmente, trazer narrativas e posições conceituais, como tentativa de **desvincular a relação do ozônio com seus filhos “BROMATO” e “NDMA”**, enquanto **o correto e de grande importância** é transferir informações ao mercado de como fazer uso da **excelente tecnologia de aplicação do ozônio** e atuar na **MINIMIZAÇÃO E/OU PARA REDUZIR A PROPABILIDADE DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DURANTE A OZONIZAÇÃO**, como indica a publicação da Tese de Doutorado de VATANKHAH (2019).

Fazendo um plágio, “*Veja como fica criada uma situação difícil*”, para o autor da publicação HEISE (2022), que não deve ter relatado no dito encontro com os participantes do curso ALGUMAS desvantagens do uso do ozônio como:

a) O ozônio atua somente dentro da rede hidráulica de retorno para a água da piscina e não garante a segurança microbiológica da água dentro do tanque da piscina. Logo **o ozônio sozinho**, por si só, não garante a qualidade microbiológica da água dentro do tanque da piscina, não mantém residual. Esse fato de não manter residual é **considerada uma desvantagem pela PANOZON**.

b) Deve-se ESCOLHER QUAL AÇÃO SE DESEJA DA SUBSTÂNCIA QUÍMICA OZÔNIO (O_3) no meio aquoso
b.i) Se deseja que o ozônio tenha atuação de desinfecção/oxidação?
b.ii) Se deseja que o ozônio tenha atuação eficiente no processo de oxidação com presença de radicais hidroxil (OH^\bullet - ORP = 2,54 mV)?

c) **Avisou** que ozônio precisa de um tempo de contato mínimo, com o meio aquoso, para piscinas **o indicado é de 1 a 2 minutos** de acordo com a concentração de ozônio gerada [mínimo 1 mg O₃/L para natação piscinas e 1,3 mg/L para spas), concentrações de ozônio atingirão 0,3 a 0,5 mg/L] e para piscinas aquecidas (>32°C) o tempo de contato é de 3 minutos com 1,2 a 1,5 mg O₃/L. **Os geradores de ozônio vendido para águas de piscinas tem essa capacidade de geração?**

d) **Que um bom gerador de ozônio** na maioria do tempo na saída do tanque do reator tem um nível de ORP de cerca de 850 mV, para manter níveis de ORP nas águas da piscina adequados de 750 mV. Isso é atribuído combinação de destruição de ozônio de esporos de algas seguido de manutenção de 0,4 mg CRL/L de cloro residual, mas, com níveis de ORP entre 850 e 750 mV no meio aquoso.

e) **O ozônio é um processo de desinfecção secundário**, exige o uso concomitante de um agente de desinfecção dentro do tanque de água da piscina. Não mantém residual, o que é considerada uma desvantagem do uso do ozônio pela própria PANOZON. O ozônio **SOZINHO** não consegue tratar adequadamente a água de qualquer piscina, não garante a segurança da saúde dos frequentadores da estrutura aquática.

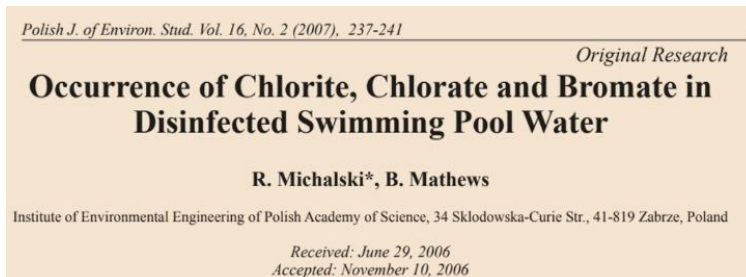
f) **A variação de temperatura influencia drasticamente a solubilidade do ozônio no meio aquoso** e logicamente o teor de ozônio será reduzido no meio aquoso. Os geradores de ozônio são capazes produzirem mais ozônio em função do aumento de temperatura do ambiente?

g) O ozônio é um gás extremamente instável e tóxico, requer mão de obra especializada e condições específicas nos locais de instalação.

Transcrito de HEISE (2022):

“...que até hoje não encontrei estudos de formação de bromatos por ozônio específico para piscinas (justamente porque entendo que isto é uma condição raríssima no mundo inteiro).”

O problema é “**querer procurar**”, “**saber procurar**” e/ou “**não interessar em encontrar**” e criar a narrativa “**não existe**”. A seguir como exemplo, 3 publicações de pesquisadores diferentes, revistas/periódicos diferentes e de épocas diferentes, **com espaçamento entre elas de 8 anos**, a última é de 2022, todas envolvendo “Bromate” e “swimming pool”!





Archives of Toxicology (2022) 96:1623–1659
<https://doi.org/10.1007/s00204-022-03255-9>

REGULATORY TOXICOLOGY



New aspects in deriving health-based guidance values for bromate in swimming pool water

C. Röhl^{1,2} · M. Batke³ · G. Damm⁴ · A. Freyberger⁵ · T. Gebel⁶ · U. Gundert-Remy⁷ · J. G. Hengstler⁸ · A. Mangerich⁹ · A. Matthiessen¹⁰ · F. Partosch¹¹ · T. Schupp¹² · K. M. Wollin¹³ · H. Foth¹⁴

Received: 3 October 2021 / Accepted: 17 February 2022 / Published online: 6 April 2022
© The Author(s) 2022

Transcrito de HEISE (2022):

“...teve gente até questionando se não era por má fé de sua parte para defender a indústria do cloro”.

Indico que se faça a leitura desse item com muita atenção, veja se é possível alguma coisa ou informação **se vincular a dita “má fé” ou “atitude leviana”!**

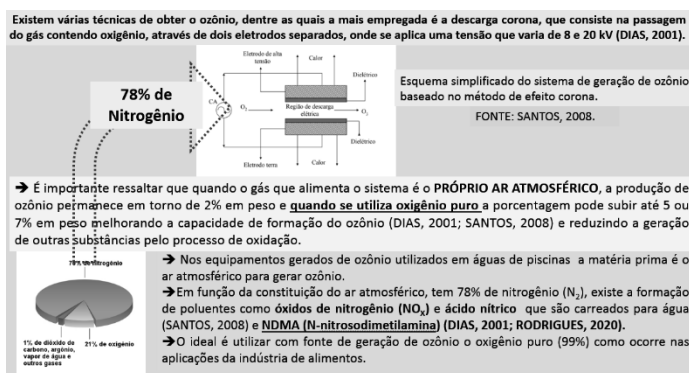
No Brasil no processo de desinfecção química do meio aquoso, temos derivados clorados, dióxido de cloro, derivados bromados. Na área de tratamento de água de piscinas no Brasil **não utiliza nem derivados bromados, nem dióxido de cloro.**

Como o ozônio atua somente dentro da rede hidráulica de retorno para a água da piscina, o ozônio sozinho, por si só, **não garante a qualidade microbiológica da água dentro do tanque da piscina, não mantém residual** (informação da própria PANOZON - veja imagem a seguir), **não garante a segurança microbiológica dos frequentadores da estrutura aquática, LOGO, O ÚNICO AGENTE DE DESINFECÇÃO QUÍMICA** para o meio aquoso que está disponível no momento, com comprovada eficiência para uso concomitante com o ozônio são **OS DERIVADOS CLORADOS.**

<https://panozon.com.br/blog/como-funciona-gerador-de-ozonio-para-piscinas/>

The screenshot shows the Panozon website. At the top, there is a navigation menu with links: HOME, APLICACIONES E MERCADOS, A PANOZON, OZÔNIO, DEPOIMENTOS, BLOG, CONTATO, TRABALHE CONOSCO. The main heading of the article is 'Desvantagens do gerador de ozônio para piscinas'. Below the heading, it says 'Veja abaixo quando um gerador de ozônio pode não ser o ideal para a água da sua piscina:'. There are three bullet points: 'É necessário um investimento inicial para a compra da máquina.', 'Não automatiza totalmente a sua piscina. Como qualquer outro tratamento existente, ainda é necessário peneirar, filtrar/retrolavar, aspirar o fundo da piscina, corrigir alcalinidade e pH.', and 'Não deixa residual no tanque da piscina, necessita de um saneante de efeito residual.'

Na produção de ozônio para águas de piscinas **utiliza-se ar atmosférico, além do oxigênio se injeta 78% de nitrogênio**, que exposto ao ozônio leva formação dos chamados Nox (óxidos de nitrogênio) e logicamente **aumenta a probabilidade de formação** de NDMA, a indicação é utilizar como fonte oxigênio puro (99%).



Se você utilizar na piscinas mais insumos nitrogenados como os quaternários de amônio, que são algicidas utilizados somente **quando necessário, PARA A FUNÇÃO DE “DESINFECÇÃO”**, logicamente **aumenta a probabilidade de formação de NDMA**.

A pesquisa KEMPER, WALSE, MITCH (2010) no artigo *“Quaternary amines as nitrosamine precursors: a role for consumer products”*, vincula o QUAT como um dos precursores da formação da NDMA.

A pesquisa de TAN, JIANG, LI, YUAN (2018) **confirma que** o Poli(cloreto de dialildimetilamônio) (poliDADMAC), um quaternário de amônio, tem se mostrado **um importante precursor da formação do provável cancerígeno humano N-nitrosodimetilamina (NDMA)** quando em contato com cloramina (TAN, JIANG, LI, et al., 2018).

Mas, apesar das publicações **serem de 4 a 12 anos passados**, claramente informarem que os quaternários de amônio são precursores da formação de NDMA, a indicação do autor da publicação HEISE (2022) **era para substituir o residual de cloro pelo algicida quaternário de amônio, conforme publicação nas redes sociais, inclusive chegou a denominá-lo de “saneante”**.

O autor desse review **18/12/2020** enviou e-mail ao autor da referência HEISE (2022), em resposta, o informou que **não indicava o QUAT para desinfecção em águas de piscinas**, pois ele não garantia a segurança microbiológica a saúde dos usuários de piscinas que o utilizam como sanificante.

GUIA PRÁTICO
TRATAMENTO DE ÁGUA DE PISCINAS COM OZÔNIO
PISCINAS RESIDENCIAIS
REV. 2 | MAIO/2020

● Posso remover o cloro utilizando ozônio?
Sim, você pode remover o cloro utilizando ozônio em piscinas residenciais. O ozônio realiza a mesma função do cloro, tratando a piscina e oxidando a matéria orgânica e os microrganismos (vide o item 3.3 deste guia). O único requisito é que você **mantenha um residual de saneante, como o poli-quaternário de amônio** (vide o item 4.3 deste guia).

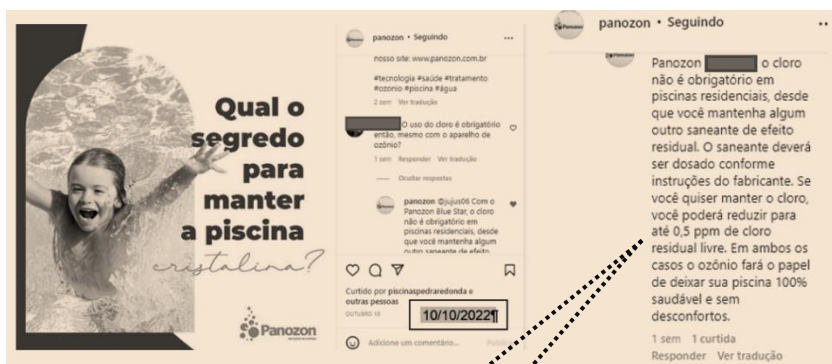
4.3 Manutenção residual de um saneante

A ausência de um **saneante com efeito residual (como o poli-quaternário de amônio ou mesmo o cloro)** poderá possibilitar o surgimento de algas nas paredes da piscina e posteriormente para toda a piscina, deixando a água verde e imprópria para o uso.



Me informou verbalmente o autor da publicação HEISE (2022) que não está mais indicando a utilização do quaternário de amônio como saneante! Me parece, que até retirou do ar a publicação do Instagram que indicava a troca do derivado clorado pelo algicida quaternário de amônio, agora indica que é “*sem desconfortos do cloro*”.

<https://www.instagram.com/p/CjihMpCtTbo/>



A pesquisa de ALCALÁ, ALBARADO (2013) com o título “*Calidad bacteriológica de aguas en piscinas públicas y privadas de la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela*”, afirma:

*As análises físico-químicas permitem afirmar que nas piscinas avaliadas **existem condições inseguras com risco potencial para a saúde dos usuários, tendo em vista os baixos níveis de cloro residual livre (0,3 - 0,5 mg/L), e níveis de valores de pH insatisfatórios em alguns casos, não garantem desinfecção eficaz, que se reflete em altas contagens de indicadores bacterianos.** (grifo nosso)*

O autor do review, **nunca citou que era má fé ou leviana, em qualquer um dos seus documentos ou publicações** a indicação do “Quaternário de Amônio” como **agente de desinfecção**, apesar de todas as referências bibliográficas nacionais e internacionais indicarem o princípio **SOMENTE** como “algicida” **NO MEIO AQUOSO**, pois é substância química “**não oxidante**”! Logo, **NÃO OXIDA O SUOR, URINA, etc...** antes do ozonizador e contribui com mais nitrogênio ao meio aquoso, **nesse caso facilita a formação de NDMA.**

Novamente, o autor desse review **18/12/2020** enviou e-mail ao autor da referência HEISE (2022), em resposta, o informou que **não indicava o QUAT para desinfecção em águas de piscinas**, pois ele não garantia a segurança microbiológica a saúde dos usuários de piscinas que o utilizam como sanificante. Transparece que o conselho do autor do review foi levado em consideração depois de 2 anos.

A indicação é **reduzir ao máximo a introdução de nitrogênio** no processo de geração de ozônio, é para reduzir a propabilidade da formação de subprodutos durante a ozonização, como indica a publicação referente a Tese de Doutorado de VATANKHAH (2019).

Principalmente que no tratamento de águas de piscinas que utilizam o ar atmosférico no ozonizador, que é constituído de 78% de nitrogênio, a água do tanque da piscina que vai entrar no ozonizador não deve ter, por exemplo, quaternário de amônio como **sanitizante**, cloraminas, suor, urina que contribuem com mais nitrogênio ao meio aquoso, nesse caso facilita a formação de NDMA. Pois as diversas publicações mostram que essas moléculas aumentam a probabilidade da formação de NDMA.

Logo, para garantir a segurança dos frequentadores de uma estrutura aquática, os **níveis de CRL devem alcançar de 2 a 4 ppm**, para garantir toda a oxidação da matéria orgânica nitrogenada e alcançar um ORP de 700 mV, o que indica que se alcançou o break-point e uma água livre de contaminantes nitrogenados. A PANAZON indica a faixa de **2 a 4 ppm como sendo a ideal**.

COMO É MÁ FÉ OU LEVIANO fazer a indicação do **único grupo de substâncias químicas** (derivados clorados), na atualidade, capaz de ser utilizado com ozônio, que mantém um nível de CRL que corresponde **ao mesmo valor indicado pela empresa que vende ozonizadores?**

<https://drive.google.com/file/d/1H4JTEqOMbbX6wFM0yGmixsoEwHZCkZVG/view>

Modificado 15:19 7 de fev. de 2019

17/02/2019

faixa ideal

PERGUNTA-SE: DIFERENTE DOS DERIVADOS CLORADOS, ATUALMENTE, QUAL OUTRO AGENTE DE DESINFECÇÃO QUÍMICA NO MEIO AQUOSO QUE MANTÊM RESIDUAL PODERIA SER INDICADO PARA SER USADO COM O OZÔNIO SEM O RISCO DE CONTRIBUIR PARA A FORMAÇÃO DE NDMA?

Transcrito de HEISE (2022):

*Como mencionei na conversa telefônica, quando as informações chegam divergentes no mercado (por exemplo, **você afirmando uma coisa e nós o contradizendo**), isto gera dúvidas ao consumidor e acaba sendo prejudicial para estes, que não saberão distinguir qual a informação correta. (grifo nosso)*

Resposta:

A partir de agora **as ponderações/questionamentos** da referência HEISE (2022) e logo após **as posições do autor do Review baseadas em referências bibliográficas** o leitor (consumidor final da ozonização) poderá optar e escolher o que lhe interessa como informação e **saberão distinguir qual a informação é a correta. NÃO EXISTE** pelo autor do review qualquer **PREOCUPAÇÃO** com a contradição indicada pelo autor da referência HEISE (2022), pois as afirmações sempre se baseiam em referências bibliográficas que **não tem vinculação com interesse comercial e não são narrativas**.

Fica claro que o autor da publicação HEISE (2022) deseja simplesmente, trazer **NARRATIVAS e POSIÇÕES CONCEITUAIS**, sem sustentação química, como tentativa de **desvincular/dividir a relação do ozônio com seus filhos “BROMATO” e “NDMA”**, enquanto **o correto e de grande importância para o consumidor** é transferir informações ao mercado de como fazer uso da **excelente** tecnologia aplicação do ozônio e como se deve aplicá-lo para alcançar **A MINIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DURANTE A OZONIZAÇÃO (Bromato e NDMA)**.

O autor da referência HEISE (2022) deveria se preocupar com a informação da publicação de LIMA, FELIX, CARDOSO (2021) **que é necessária uma regulamentação para o uso de ozônio**, o que não existe atualmente!

Quim. Nova, Vol. 44, No. 9, 1151-1158, 2021

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>

APLICAÇÕES E IMPLICAÇÕES DO OZÔNIO NA INDÚSTRIA, AMBIENTE E SAÚDE

Manoel J. A. Lima^a, Erika P. Felix^a e Arnaldo A. Cardoso^{b,*}

diversas. Porém, também são o maior indicativo que a manipulação do ozônio requer cuidados especiais para evitar o contato do gás com seres humanos, animais e plantas. A manipulação do ozônio deve ser feita por pessoas bem treinadas e mantidas todas as condições de segurança. Urge a necessidade de uma regulamentação para o uso do ozônio, baseadas não só no objetivo do uso, mas também na segurança individual e coletiva do usuário e da população, assim como ocorreu com elementos radioativos e antibióticos, que embora sejam amplamente utilizados, seus riscos foram minimizados por regulamentações específicas.

SURGE A PERGUNTA: QUAL PORTARIA, RESOLUÇÃO, INSTRUÇÃO TÉCNICA DA ANVISA QUE REGULAMENTA O USO DE OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE PISCINAS?

VEJA A ENCRUZILHADA (A SINUCA DE BICO! O CHECK MATE!) QUE SE COLOCOU O PROCESSO DE OZONIZAÇÃO!!

EM FUNÇÃO DA ESCOLHA DO MARKETING ERRADO NA DIVULGAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESINFECÇÃO/OXIDAÇÃO COM OZÔNIO, QUE É UM EXCELENTE SANIFICANTE E OXIDANTE DENTRO DA REDE HIDRÁULICA!!!

O MARKETING PARA VALORIZAR A OZONIZAÇÃO CONSTRUÍRAM UM MONSTRO “MUTILADOR E ASSASSINO” QUE É O USO DOS DERIVADOS CLORADOS (“O CLORO”) NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO!!

MAS, EM FUNÇÃO DE TODAS AS PUBLICAÇÕES APRESENTADAS COM RELAÇÃO AO NDMA, AS INDICAÇÕES DE INSTITUIÇÕES PÚBLICAS, RESULTADOS DE PESQUISAS SEM VINCULAÇÃO COMERCIAL, PERMITEM CONCLUIR QUE:

“A ÚNICA FORMA ATUAL (NESSE MOMENTO) DE EVITAR A FORMAÇÃO DE NDMA NA OZONIZAÇÃO, É A UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS COM NÍVEL DE CONCENTRAÇÃO (2-4 ppm) QUE CONSIGA ALCANÇAR O BREAK-POINT, ORP DE 700 mV, QUE NÃO PERMITE FORMAR CLORAMINAS NA ÁGUA DA PISCINA, EM RESUMO, NÃO DEIXA QUE MAIS NITROGÊNIO POSSA ALCANÇAR O OZONIZADOR REDUZINDO A PROBABILIDADE DE FORMAR NDMA!!”

JORGE MACEDO, D.Sc. (2022)

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

ACERO, J. L.; VON GUNTEN, U. Characterization of oxidation processes: ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. **Journal of the American Water Works Association**. v.93. n.10. pp.90–100. 2001.

AMY, G.; SIDDIQUI, M. ZHAI, W.; DEBROUX, J. **Survey on bromide in drinking water and impacts on DBP formation - Report No. 90662**. Denver, Colorado: American Water Works Association. 1994.

AUSTRALIA. **Australian Drinking Water Guidelines 6 2011 - Version 3.6 Updated March 2021**. Camberra: Australian Government / National Health and Medical Research Council. 1143p. March 2021.

AVERY, L.; JARVIS, P.; MACADAM, J. **Review of literature to determine the uses for ozone in the treatment of water and wastewater**. Cranfield / Scotland / UK: Scotland's Centre of Expertise for Waters. CREW / James Hutton Institute / Scottish Higher Education Institutes / Cranfield University. 74p. 11/02/2013.

BOLYARD, M.; SNYDER, F. P.; HAUTMAN, D. P. Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection. **Environmental Science and Technology**. v.26. n.8. pp.1663–1665. 1992.

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, 28 de setembro de 2017.

BRASIL. Portaria GM/MS n.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. Edição.85. Seção 1. Página.127. 07/05/2021.

BUEHLMANN, P. H. Balancing Bromate Formation, Organics Oxidation, and Pathogen Inactivation: The Impact of Bromate Suppression Techniques on Ozonation System Performance in Reuse Waters. Blacksburg, VA. 67p. Master of Science [In Environmental Engineering] - State University / Virginia Polytechnic Institute. August 5th, 2019.

CAMARA, L. **Usar oxigênio puro é diferente de usar ar atmosférico no gerador de ozônio**. São Paulo. 15 agosto 2022a. Instagram: @ligiacamarao3. Disponível em: <<https://www.instagram.com/p/ChQSGJJJbJ/>>. Acesso em 19 de agosto de 2022.

CAMARA, L. **Ozônio**. Módulo 5. 1º Curso Internacional de Tratamento de Águas de Piscinas e Parque Aquáticos.13/06/2022.

CAMARA, L. **Por que o ozônio “dura pouco”?** Março de 2021. Instagram: @ligiacamarao3. Disponível em: <<https://www.instagram.com/p/CbYVJVJrzRv/>>. Acesso em 24 de outubro de 2022.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Tables**. Ottawa: Health Canada. 33p. 2018a. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>>. Acesso em 23 de agosto 2022.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Guideline Technical Document Bromate**. Ottawa: Health Canada. 75p. 2018. Disponível em: <<https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-bromate/bromate-2018-final-eng.pdf>>. Acesso em 23 de agosto de 2022.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Bromate**. Ottawa: Health Canada. 72p. October 2016.

CANADA. **Bromate in Drinking Water consultation document**. Ottawa: Health Canada. 142p. 2015-11-27. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html#a71>>. Acesso em 27 de outubro de 2022.

CDC. **Annex to the 2018 Model Aquatic Health Code, 3RD Edition - Scientific and Best Practices Rationale**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development. 256p. July 2018.

CDC. **2018 Model Aquatic Health Code, 3rd Edition / CODE LANGUAGE**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / Centers for Disease Control and Prevention. 195p. July 2018a.

CE. **DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA**, de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Bruxelas. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**. pp: L 330/32 – 40. 3 de novembro de 1998.

CE. **DIRETIVA (UE) 2020/2184 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA**, 16 de dezembro de 2020, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). Bruxelas. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**. pp: L 435/1– 62. 16 de dezembro de 2020.

CHAO, P-F. **Role of hydroxyl radicals and hypobromous acid reactions on bromate formation during ozonation**. Tempe. 246p. Dissertation [Doctor of Philosophy] - Arizona State University. December 2002

COSTA, A. R. **Ozônio como agente fungicida na pós-colheita do mamão (*Caricacapaya L.*)**. Viçosa (MG). 87p. Dissertação [Mestrado em Engenharia Agrícola] - Universidade Federal de Viçosa. 2012.

DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCAS, S. J. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: RIMA/ABES. 139p. 2001.

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; MONTANHA, W. A. A.; TRIMAILOVAS, M. R. Influência da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro de água e na formação de subprodutos. **Revista DAE**, v.178, n.1109, 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol.2. – Cap.16 - Desinfecção e Oxidação**. São Carlos: Rima Editora. 1565p. 2005.

DELL, L. A. **Yield of Bromate from Ozonated Wastewater and the Potential for Biological Reduction of Bromate in Wastewater in Sweden**. Lund/Sweden. 36p. **Lund University** [Master Thesis - Water and Environmental Engineering]. May 2020.

DEW, L. S. **Ozone degradation of off-flavors in catfish**. Louisiana. 77p. Thesis [Master of Science Food Science] - Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. 2005.

DOVIDAUSKAS, S.; OKADA, I. A.; IHA, M. H.; CAVALLINI, A. G.; OKADA, M. M.; BRIGANTI, R. C. Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). **Vigilância Sanitária em Debate**. v.5. n.1. pp.106-115. 2017.

DUNAHEE, N. **Perfecting disinfection**. Nov 07, 2012. Disponível em: <<https://www.wwdmag.com/disinfection/perfecting-disinfection>>. Acesso em 19 de abril de 2021.

EPA. **Water Treatment Manual: Disinfection**. Wexford/Ireland: Environmental Protection Agency. 187p. 2011.

FERREIRA, W. F. S.; ALENCAR, E. R.; ALVES, H.; RIBEIRO, J. L.; SILVA, C. R. Influence of pH on the efficacy of ozonated water to control microorganisms and its effect on the quality of stored strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). **Ciência e Agrotecnologia**. v.41. n.6. pp.692-700. Nov/Dec. 2017.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; GOULART, I. B.; TONON, R. V.; et al. Effect of water temperature and pH on the concentration and time of ozone saturation. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.21. e2017156. Pp.1-7. 2018.

GELINET K.; CROUE, J. P.; GALEY, C.; LAPLANCHE, A.; LEGUBE, B. Étude de la production des ions bromate lors de l'ozonation des eaux de la Banlieue de Paris: choix du mode d'ozonation et variation des param tres physico-chimiques. **Journal of Water Science**. v.11. n.4. pp.471-639. 1998.

GONÇALVES, M. E. P.; CAMÕES, M. F.; PAIVA, J. M.; BENOLIEL, M. J.; CARNEIRO, R. N. Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano. **Química Nova**. v.27; n.3. pp.503-507. 2004.

GRAHAM, D. M. **Ozone as an antimicrobial agent for the treatment, storage and processing of foods in gas and aqueous phases**. Palo Alto, CA: Direct Food Additive Petition / The Electric Power Research Institute (EPRI). 380 p. 2000.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ, J. Ozonation of bromide-containing water: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. **Environmental Science and Technology**. v.17. n.5. pp.261-267. 1983.

HANSEN, K. M. S. **Strategies for chemically healthy public swimming pools**. Lyngby / Denmark. 45p Thesis. [PhD Environmental Engineering] - Technical University of Denmark. March 2013.

HEISE, C. **Material sobre Bromatos e NDMA**. Mensagem recebida por: <j.macedo@terra.com.br> em 17 de outubro de 2022.

HUIZENGA, J. **IOA News – Minimizing Bromate Formation**. August 21, 2018. Disponível em: <<https://www.oxidationtech.com/blog/tag/bromate/>>. Acesso em 20 de junho de 2022.

IOA. **Guidance Manuals And Documents**. Copyright 2021 - The International Ozone Association. Disponível em: <https://www.ioa-pag.org/guidance>. Acesso em 8 de abril de 2021.

JARVIS, P.; SMITH, R.; PARSONS, S. A. Modeling Bromate Formation During Ozonation. **Ozone: Science & Engineering / The Journal of the International Ozone Association**. v.29. i.6. pp.429-442. 2007.

JUNG, Y.; HONG, E.; KWON, M.; KANG, J-W. A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃ dose, salinity, pH and temperature. **Chemical Engineering Journal**. v.312. pp.30–38. 2017.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. **Journal of Food Protection**. v.62. n.9. pp.1071-1087. 1999.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; KHADRE, M. A. Ozone and its current and future application in the food industry. **Advances in Food and Nutrition Research**. v.45. n.1. pp.168-218. 2003.

KIM, J.; CHUNG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**. v.15. pp.1-9. 2002.

KRASNER, S. W.; GLAZE, W. H.; WEINBERG, H. S.; DANIEL, P. A.; NAJM, I. N. Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide. **Journal of the American Water Works Association**. v.85. n.1. pp.73-81. 1993.

LEGUBE, B.; PARINET, B.; GELINET, K.; BERNE, F.; CROUE, J. P. Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. **Water Research**. v.38. pp.2185–2195. 2004.

LUCCA, L. **Controle de qualidade do Hipoclorito de Sódio no Processo de Produção**. Florianópolis. 40p. Trabalho de Conclusão de Curso [Bacharelado em Química] - Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

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.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas. 4ª. Edição. Reimpressão**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 960p. 2017.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química. 2ª. Edição**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 775p. 2019.

MACEDO, J. A. B. **ÁGUASÁGUAS (Canal do Youtube)**. DESINFECÇÃO PROCESSOS ALTERNATIVOS OZONIO. 28 de fevereiro de 2021. Disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=1RzCWKjdSzc&t=5s>>. Acesso em 23 de agosto de 2022.

MAGAZINOVIC, R. S.; NICHOLSON, B. C.; MULCAHY, D. E.; DAVEY, D. E. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. **Chemosphere**. v.57. n.4. pp.329-335. Oct 2004.

MARINE SCIENCE. Seawater Composition. Revised 8 October 2008. Disponível em: <<https://www.marinebio.net/marinescience/02ocean/swcomposition.htm>>. Acesso em 23 de agosto de 2022.

MEYER, E. **Advanced Water Chemistry Maintaining a Healthy Spa**. In: The Pool & Spa Show. Atlantic City / New Jersey. January 2022. Disponível em: <https://www.thepoolspashow.com/nespa2022/Custom/Handout/Speaker10255_Session808_1.pdf>. Acesso em 18 de setembro 2023.

MIZUNO, T.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Formation of bromate ion through a radical pathway in a continuous flow reactor. **Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association**. v.26. n.6. pp.573-584. 2004.

MIZUNO, T.; TSUNO, H.; YAMADA, H. A simple model to predict formation of bromate ion and hypobromous acid/hypobromite ion through hydroxyl radical pathway during ozonation. **Ozone: Science and Engineering / The Journal of the International Ozone Association**. v.29. n.1. pp.3-11. 2007.

MUELLNER, M. G.; WAGNER, E. D.; MCCALLA, K.; RICHARDSON, S. D.; WOO, Y. T.; PLEWA, M. J. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? **Environmental Science & Technology**. v.41. n.2. pp.645-651. 2007.

NEW ZEALAND. **Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)**. Wellington: Ministry of Health. 163p. October 2008.

NEW ZEALAND. **Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (revised 2018)**. Wellington: Ministry of Health. 120p. December 2018.

NSF/ANSI/CAN. **NSF/ANSI/CAN 50 – 2019 - Equipment and Chemicals for Swimming Pools, Spas, Hot Tubs, and Other Recreational Water Facilities**. Michigan: NSF International Standard / American National Standard / National Standard of Canada. 289p. December 2019.

NSW. **Public swimming pool and spa pool advisory document**. Sydney: Health Protection NSW (New South Wales) / NSW Government. 92p. 2013.

OZEKIN, K.; WESTERHOFF, P.; AMY, G. L.; SIQQIQUI, M. Molecular ozone and radical pathways of bromate formation during ozonation. **Journal of Environmental Engineering**. v.124. pp.456-462. 1998.

PEYTON, G. R.; BELL, O. J.; GIRIN, E.; LEFAIVRE, M. H.; SANDERS, J. **Effect of bicarbonate alkalinity on performance of advanced oxidation processes**. Denver/CO: AWWA Research Foundation and American Water Works Association. 1998.

PHILIPPINES. **Phillipine National Standards for Drinking Water**. Manila: Department of Health. 37p. Jun 23 2017.

PLEWA, M. J.; KARGALIOGLU, Y.; VANKERK, D.; MINEAR, R. A.; WAGNER, E. D. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products. **Environmental and Molecular Mutagenesis**. v.40. n.2. pp.134-142. 2002.

PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; MUELLNER, M. G.; HSU, K. M.; RICHARDSON, S. D. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. In: KARANFIL, T.; KRASNER, S. W.; XIE, Y. (eds). **Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control**. pp.36-50. Washington, DC, US: American Chemical Society. 2008.

PWTAG. **Code of Practice - The Management and Treatment of Swimming Pool Water**. Pool Water Treatment Advisory Group. July 2021/Update January 2022. Disponível em: <<https://www.pwtag.org/download/pwtag-code-of-practice/?wpdmdl=2378&refresh=61483edc46a791632124636>>. Acesso em 23 de março de 2022.

RECKHOW, D. **Control of disinfection by-product formation using ozone**. In: Formation and control of disinfection by-products in drinking water. Denver: Philip C. Singer / AWWA – American Water Works Association. pp.179-204. 1999.

RICE, R. G. Chemistries of Ozone for Municipal Pool and Spa Water Treatment - Facts and Fallacies. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry**. v1. n.1. pp.25–44. 1995.

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

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Revista Química Nova na Escola**. n.17. Maio 2003.

SANTOS, L. A. **Avaliação de fatores intervenientes na formação de trihalometanos em sistemas de abastecimento de água: estudo de caso na região metropolitana de Belo Horizonte – MG**. 90p. Belo Horizonte. Dissertação [Mestrado em Meio Ambiente e Recursos Hídricos] – Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (Zea mays)**. Viçosa, 49p. Tese [Doutorado em Engenharia Agrícola] – Universidade Federal de Viçosa. 2008.

SILVA, G. H. R.; DANIEL, L. A.; BRUNING, H.; RULKENS, W. H. Anaerobic effluent disinfection using ozone: Byproducts formation. **Bioresource Technology**. v.101. pp.6981-6986. 2010.

SILVA, A. M. M.; GONÇALVES, A. A. Potencialidade do uso de água ozonizada no processamento de peixes. **Acta of Fisheries and Aquatic Resources**. v.2. n.1. pp.15-28. 2014.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; PRÁ, I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Ciências Agrárias**. v.32. n.2. pp.659-682. 2011.

SOLTERMANN, F.; ABEGGLEN, C.; TSCHUI, M.; STAHEL, S.; VON GUNTEN, U. Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. **Water Research**. v.116. n.1. pp.76-85. 2017.

SONG, R.; DONOHOE, C.; MINEAR, R.; WESTERHOFF, P.; OZEKIN, K.; AMY, G. Empirical modelling of bromate formation during ozonation of bromide-containing Waters. **Water Research**. v.30. pp.1161-1168. 1996.

SONG, R.; WESTERHOFF, P.; MINEAR, R.; AMY, G. Bromate minimization during ozonation. **Journal American Water Works Association**. v.89. n.6. pp.69-78. 1997.

STANFORD, B. D.; PISARENKO, A. N.; SNYDER, S. A.; GORDON, G. Perchlorate, bromate and chlorate in hypochlorite solutions: guidelines for utilities. **Journal American Water Works Association**. v.103. n.6. pp.71-83. 2011.

STANFORD, B. D.; PISARENKO, A. N.; DRYER, D. J.; ZEIGLER-HOLADY, J. C., GAMAGE, S.; QUIÑONES, O.; VANDERFORD, B. J.; DICKENSON, E. R. V. Chlorate, perchlorate, and bromate in onsite-generated hypochlorite systems. **Journal American Water Works Association**, 105(3). pp.E92-E102. 2013.

STORLIE, L. L. **An investigation into bromate formation in ozone disinfection systems**. Fargo, North Dakota. 123p. Master Of Science [Civil Engineering] - North Dakota State University of Agriculture and Applied Science. April 2013.

SUSLOW, T. V. Basics of ozone applications for postharvest treatment of fresh produce. **Perishables Handling**. n.94. pp.9-11. 2003.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations** - EPA 816-F-09-004. Washington, D.C.: *United States Environmental Protection Agency*. 7p. May 2009.

USEPA. Environmental Protection Agency, 40 CFR Parts 141, 142 and 143. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule; National Primary and Secondary Drinking Water Regulations: Approval of Analytical Methods for Chemical Contaminants; Proposed rule. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency. **Federal Register**. v.68. n.159. pp.49548-49681. 2003.

UK. **The Water Supply (Water Quality) Regulations 2016 - No. 614**. **Water, England and Wales**. United Kingdom. 50p. 27th June 2016.

VERA, G. A. D. **Reducing Disinfection Byproduct Formation Potential Using Ozonation and Biological Drinking Water Treatment**. 195p. Australia. Thesis [Doctor of Philosophy] - University of Queensland. 2017.

VICTORIA. **Water quality guidelines for public aquatic facilities - Managing public health risks**. Melbourne / State of Victoria: Victorian Government/Department of Health and Human Services. 63p. August 2019.

VON GUNTEN, U.; OLIVERAS, Y. Advanced oxidation of bromide-containing waters: Bromate formation mechanisms. **Environmental Science and Technology**. v.32. pp.63-70. 1998.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics of and product formation. **Water Research**. v.37. pp.1443-1467. 2003a.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**. v.37. pp.1469-1487. 2003b.

VON SONNTAG, C.; VON GUNTEN, U. **Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment** (2 ed.). Glasgow: IWA Publishing. 320p. 2012.

WEINBERG, H. S.; DELCOMYN, C. A.; UNNAM, V. Bromate in chlorinated drinking waters: occurrence and implications for future regulation. **Environmental Science and Technology**. v.37. n.14. pp.3104–3110. 2003.

WESTERHOFF, P.; SONG, R.; AMY, G.; MINEAR, R. Numerical Kinetic Models for Bromide Oxidation to Bromine and Bromate., **Water Research**. v.32. pp.1687–1699. 1998.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality. Volume 1 – Recommendations**. Second Edition. Geneva: World Health Organization. 188p. 1993.

WHO. **Guidelines for Safe Recreational-water Environments. Vol. 2 Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-water Environments. Chapter 4 - Chemical Hazards**. Geneva: World Health Organization. sd. August 2000.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality. Volume 1 – Recommendations**. Third Edition. Geneva: World Health Organization. 515p. 2004.

WHO. **Bromate in Drinking-water / WHO/SDE/WSH/05.08/78**. Geneva: World Health Organization. 16p. 2005.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum**. Geneva: World Health Organization. 541p. 2017.

WOLF, C. **Inactivation of waterborne viruses by ozone: Kinetics and mechanisms**. Lausanne/Switzerland. Docteur ès Sciences [Doctoral en Génie Civil et Environnement] - École Polytechnique Fédéral de Lausanne. 2019.

WYSOK, B.; URADZIŃSKI, J.; GOMÓKA-PAWLICHKA, M. Ozone as an alternative disinfectant - A review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**. v.15. n.1. pp.3-8. 2006.