



Revista HYDRO – NOV/2013



"A reportagem especial que começa na página 14 mostra as opções de desinfecção hoje disponíveis....."

**Desinfecção de efluentes e esgotos sanitários**

"O mercado oferece uma ampla gama de tecnologias de descontaminação além do conhecido cloro que, apesar de ter baixo custo, é ineficaz contra cistos, além de não ter ação efetiva contra hormônios ou antibióticos. Além disso, países europeus e EUA vêm restringindo o seu uso em razão de subprodutos organoclorados e dos riscos à saúde."

"Embora as aplicações industriais respondam por grande parte do mercado de desinfecção, algumas experiências começam a surgir nas companhias de água no Brasil. É o caso da SANEPAR, no Paraná que utiliza tricloro triazina ou cloro gasoso."

"Seja por meios químicos ou físicos, a desinfecção é a única forma de garantir a segurança da água, sem riscos para a saúde das pessoas ou dos processos. Países como a França exigem a aplicação de ozônio em todo esgoto gerado naquele país. O mesmo deve ocorrer na Itália, Alemanha e Inglaterra."



"Na avaliação do pesquisador do Instituto de Química da UNICAMP, de Campinas, Wilson Jardim:"

"O mercado está repleto de opções para desinfecção..... Naturalmente todas têm prós e contras, mas como e por que optar por uma ou outra? Durante a seleção, a questão fundamental é saber como otimizar e gastar o mínimo possível para atingir o alvo", diz o Professor da Unicamp."

**Fornecedores de soluções para desinfecção de efluentes**

Empresas	Tecnologia	Site
Akzo Nobel	Dióxido de cloro	www.akzonobel.com.br/
Beraca	Dióxido de cloro	www.beraca.com
Brasil Ozônio	Ozônio	www.brazilozonio.com.br
Clariant	Dióxido de cloro	www.islam.clariant.com
Grupo Ecotech	Foto-Fenton	www.grupoecotech.com.br
Hydrogenon	Ozônio	www.hydrogenon.com
Ipabraz	Ozônio	www.ipabrazonline.com.br
Mamm+Hummel	UV	www.mammhummel-watser.com
Pantozon	Ozônio	www.pantozon.com.br
Promittent	Dióxido de cloro	www.promittent.com.br
TreosBio	UV	www.treosbio.com.br
Xylem (Wedaco)	UV e ozônio	www.xylemwatersolutions.com/brasil

FEVEREIRO/MARÇO 2014



TRATAMENTO DE EFLUENTES

por Vicente de Aquino

**Sistemas de desinfecção de efluentes: um desafio para o século XXI**



Tratamento de efluentes é a etapa final do saneamento básico, responsável por garantir a qualidade da água para o reúso ou para o lançamento no meio ambiente. No Brasil, o saneamento básico ainda é uma realidade distante para muitas cidades, especialmente em áreas urbanas e rurais. A falta de saneamento básico gera problemas de saúde pública e ambiental, além de contribuir para a poluição das águas e do solo. A universalização do saneamento básico é um desafio para o século XXI, exigindo investimentos em infraestrutura e políticas públicas eficazes. A adoção de tecnologias modernas de tratamento de efluentes é fundamental para garantir a qualidade da água e a sustentabilidade das cidades.

NO PROCESSO DE CLORAÇÃO É UTILIZADO CLORO EM GÁS, NA FORMA DE HIPOCLORITO DE SÓDIO OU DE CÁLCIO ADICIONADO AO MATERIAL A SER TRATADO.....

"...E, NESSE CASO, A EFICIÊNCIA DO PROCESSO É EXTREMAMENTE DEPENDENTE DO pH DO FLUIDO. COMO PRINCIPAIS DESVANTAGENS ESTÃO A FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS INDESEJÁVEIS COMO OS THM (TRihalometANOS) QUE PODEM AFETAR O SISTEMA NERVOUSO CENTRAL, O FÍGADO E OS RINS, ALÉM SE SEREM CONHECIDOS COMPOSTOS CANCERIGENOS", ALERTA.

**ESSE MÉTODO PODE SER SUBSTITUÍDO PELA UTILIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO....."**

## **PUBLICAÇÃO CONTRA O USO DE DERIVADOS CLORADOS**

- <http://www.procana.com.br/>
- <http://www.carlosbranco.jor.br/>
- **TÍTULO:** A água que bebemos
- **DATA DA PUBLICAÇÃO:** 2/3/2006 e 13/3/2006
- **AUTOR:** Daniel Augusto Maddalena
- **FORMAÇÃO:** **Consultor especializado em cooperativismo**

- → “Como consumidores, somos protegidos pela legislação e devemos tomar conhecimento de ~~algumas (e absurdas) verdades~~ sobre o tratamento de água de consumo.”
- → “Em muitos casos, todo esse “esgoto tratado” recebe uma overdose de produtos químicos em seu processo de desinfecção, que longe de evitar problemas de saúde na população (leia-se consumidor), **a envenena lentamente** com o grande vilão, **o cloro**.”
- → “Isso mesmo, o cloro, que achamos ser um produto desinfetante, pode, ao longo do tempo e em casos de doses não controladas, causar graves doenças.”

- “Embora existam normas rígidas em relação ao uso e **resíduo do produto**, o que acontece é que algumas companhias de abastecimento não encontram outra saída senão dosar em **grandes volumes o cloro**, o cloro gás liquefeito, **o óxido de cloro**, o **hipocloreto de sódio**, ou **o nome que ele tiver**, para poder garantir um mínimo de desinfecção na captação, antes das outras fases de tratamento.”

- Em países mais desenvolvidos, mesmo com escassos recursos hídricos, a tecnologia de tratamento de água, bem como a política de conscientização em relação ao uso e descarte desse líquido que é infinitamente mais valioso que o petróleo, está em um estágio tão avançado que já se fala em **nanotecnologia** em tratamento de água.
- No Brasil, enquanto temos a aparente sensação de que nossa água é farta, sem fim, damos pouca atenção a esse problema. **É estupidez tratar a água como a tratamos.** Lá fora, o cloro já foi decretado o grande vilão em seu tratamento.

- Aqui **o utilizamos sem restrições**. Lá fora existem substitutos mais potentes que o cloro e com grau de toxicidade zero. Aqui, insistimos em achar que aquele “**cheirinho**” de cloro em nossas piscinas é **sinônimo de limpeza e desinfecção**.
- Por acaso você já ficou com os olhos irritados após um banho de piscina? Agora, comece a pensar por que isso ocorre. **Imagine o que o cloro deve estar fazendo dentro de seu organismo**.
- Está na hora de enxergarmos mais adiante para preservarmos a vida futura de nossos filhos e netos. Alguém tem coragem de dizer que a água não é essencial?
- **AUTOR:** Daniel Augusto Maddalena
- **FORMAÇÃO:** Consultor especializado em cooperativismo



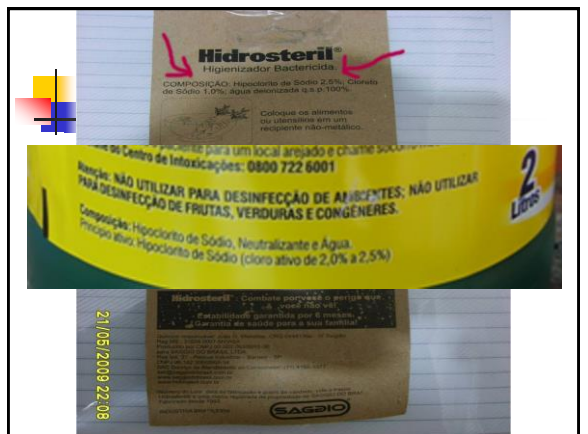
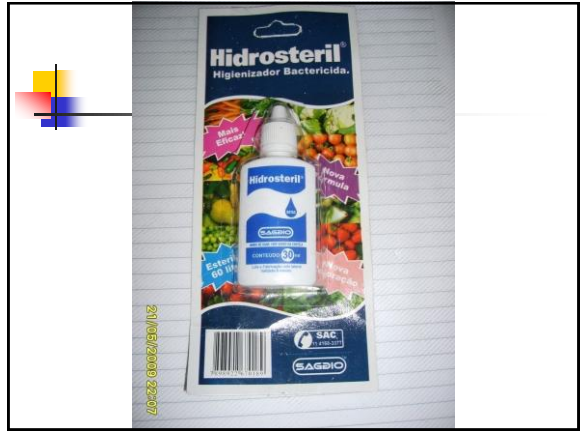
**Paracelsus – 1493 a 1541**

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

- ➔ **Hiponatremia** é quando há tanta água no corpo que dilui alguns minerais vitais, como sódio, que cai para níveis perigosos. Isso pode levar a uma confusão, dores de cabeça e um fatal inchaço cerebral.
- ➔ Há trabalhos que propõem que os atletas restrinjam a ingestão de líquidos para valores **não superiores a 400-800 mL por hora** durante o exercício para reduzir o risco de hiponatremia.
- ➔ O afogamento é definido como a entrada de água em vias aéreas (aspiração).
- ➔ 1 a 3 mL/Kg de peso corporal de água aspirada (1 copo d'água em adultos), para reduzir a quantidade de oxigênio no sangue em 50%.

## INFORMAÇÕES DO NOSSO DIA A DIA X DERIVADOS CLORADOS







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

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

## DERIVADOS CLORADOS

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

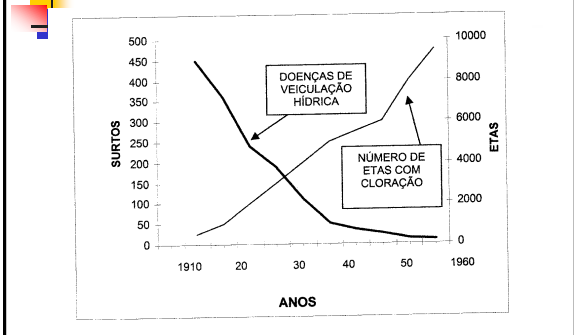
Casos fatais de febre tifóide nos Estados Unidos.



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



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





**DERIVADOS CLORADOS  
ORGÂNICOS  
e  
DERIVADOS CLORADOS  
INORGÂNICOS**

## DERIVADOS CLORADOS

### CLORO

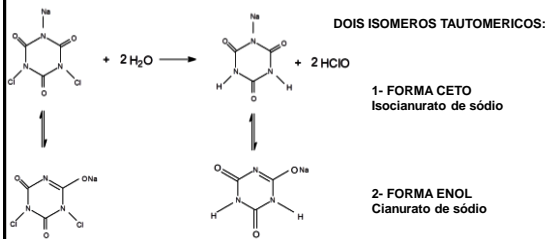
- NÃO EXISTE A SUBSTÂNCIA “**CLORO**”, NÃO EXISTE A TERMINOLOGIA NO PONTO DE VISTA QUÍMICO.
- NÃO EXISTE “**CLORO**” NA NATUREZA, EXISTEM SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS QUE POSSUEM O ELEMENTO QUÍMICO “**CLORO**” NA SUA ESTRUTURA QUÍMICA.
- POR EXEMPLO: CLORETO (Cl<sup>-</sup>).
- NÃO EXISTE GÁS CLORO (Cl<sub>2</sub>) NA NATUREZA, É UM PRODUTO DE REAÇÕES QUÍMICAS.

### Estruturas químicas dos principais compostos clorados.

Compostos clorados inorgânicos	Teor (%)	Fórmulas
Hipoclorito de sódio	10-12	NaClO
Hipoclorito de cálcio	64	Ca(ClO) <sub>2</sub>
Gás cloro	100	Cl <sub>2</sub>
Compostos clorados orgânicos		Fórmulas
Ácido tricloro isocianúrico	90	
Dicloro isocianurato de sódio	56 (**) 60 (*)	

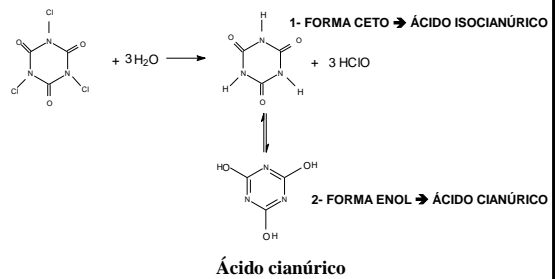
### ESTRUTURA QUÍMICA DOS CLORADOS ORGÂNICOS


#### DICLORO ISOCIANURATO DE SÓDIO




### ESTRUTURA QUÍMICA DOS CLORADOS ORGÂNICOS

#### ÁCIDO TRICLORO ISOCIANÚRICO





## TOXICIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICO



## TOXICIDADE DO DERIVADO CLORADO ORGÂNICO

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

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

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

Fonte: ACL, 1998.

Toxicidade oral aguda, DL50, para ratos, coelhos, gatos e toxicidade dérmica, DL50, para coelhos, para o cianurato de sódio.

Substância	Toxicidade oral aguda com ratos, DL 50, mg / Kg	Toxicidade oral aguda com coelhos, DL- 50, mg / Kg	Toxicidade oral aguda com gatos, DL 50, mg / Kg	Toxicidade Dérmica – DL 50 em coelhos, mg / kg
Dicloroisocianurato de sódio	1670	2000	-	5000
Cianurato de sódio	>7500	>20000	21440	>7940

Fonte: BAYER, sd.

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

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

## ESTABILIDADE DOS DERIVADOS CLORADOS

### ESTABILIDADE DO DERIVADO CLORADO

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

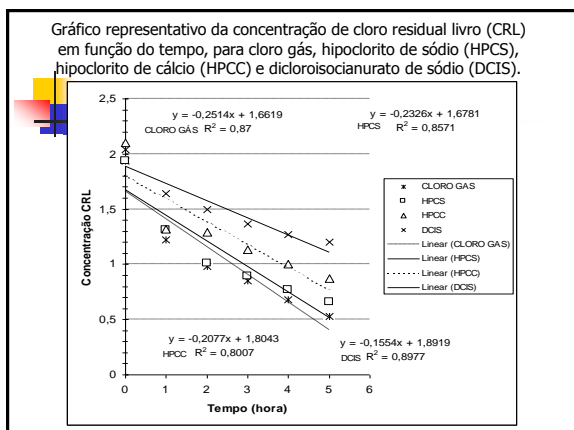
Avaliação da estabilidade de dois derivados clorados de origem inorgânica (hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio) e de origem orgânica (dicloroisocianurato de sódio).

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

Tempo de contato	Desinfecção da amostra com (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub> )		
	Hipoclorito de Sódio (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub> )	Hipoclorito de cálcio (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub> )	Dicloroiso cianurato de sódio (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub> )
Amostra 22.05.02			
Imediato	1,94	2,10	2,04
Após 1 hora	1,31	1,32	1,64
Após 2 horas	1,01	1,29	1,50
Após 3 horas	0,89	1,13	1,37
Após 4 horas	0,77	1,00	1,27
Após 5 horas	0,66	0,87	1,20

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

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



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

**CLORO GÁS** →  $R^2 = 0,87$

- $Y = -0,2514X + 1,6619$
- $0 = -0,2514X + 1,6619 \Rightarrow 0,2514x = 1,6619$
- $X = 1,6619 / 0,2514 = 6,6105 \cong$  **6,6 horas**

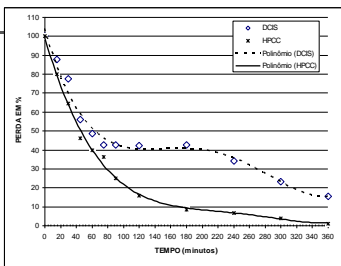
**HIPOCLORITO DE SÓDIO** →  $R^2 = 0,86$

- $Y = -0,2326X + 1,6781$
- $0 = -0,2326X + 1,6781 \Rightarrow 0,2326x = 1,6781$
- $X = 1,6781 / 0,2326 = 7,2145 \cong$  **7,2 horas**

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

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

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



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

**I-006 - EXPERIÊNCIA COM O USO DO DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO NA EMBASA – SUPERINTENDÊNCIA SUL – O.S.**

Neilton Ribeiro de Cerqueira - Coordenador de Tratamento da OST.  
Aparecido Raimundo Fonseca Ferreira - Supervisor de Tratamento da Unidade de Negócios de Caetité.

Viviane Ramos Gomes - Supervisora de Tratamento da Unidade de Negócios de Santo Antônio de Jesus.

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 02 a 07 de setembro de 2007 - Belo Horizonte/MG.

- Na USC, os ensaios com o DICLORO tiveram início a partir do **mês 09/05 se estendendo até o mês 11/05**, mantendo as mesmas condições de operação das unidades de tratamento e controle de qualidade da água na rede de distribuição das localidades, a exemplo de cloro residual, cor, pH e turbidez, com as seguintes observações:
  - A) **Ausência de insolúveis** quando do preparo da solução de DICLORO a uma concentração de 0,5%, a dissolução do produto foi imediata e sem utilização de misturador mecânico;
  - B) Estabilidade do cloro residual na rede de distribuição nos pontos mais distantes do reservatório ao longo dos dias.
  - C) **Redução na dosagem de Cloro Gás** na ETA de Guanambi, de **5,4 mg/L para 2,0 mg/L, complementando com 1,0 mg/L do DICLORO**.
  - D) Redução na dosagem média de cloro entre a ETA de Rio do Antônio e a recloração de Ibitira, de **6,3 mg/L para 4,0 mg/L de DICLORO**.

#### CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

- Durante a realização da experiência, tanto em sua fase inicial, quando apenas duas Unidades de Negócio estavam envolvidas, quanto na segunda fase, com todas a UN's envolvidas, avaliou-se o desempenho do DICLORO tanto do ponto de vista Técnico quanto do ponto de vista econômico, salientando as seguintes observações:
- O dicloro foi aplicado em diversos Sistemas pertencentes à Superintendência Sul (OS), com êxito;
- O produto é de grande solubilidade, facilitando o preparo de soluções e sem o inconveniente da geração de "borra";
- Com a estabilidade do produto na estocagem, a sua reposição poderá ser realizada em intervalo de tempo maior, garantindo redução significativa nos custos com transporte interno;
- Com a aplicação do dicloroisocianurato, houve uma redução de custo de aproximadamente:  
a) SIA de Guanambi = 17,6%; b) SIA de Itaparica = 23,7%; c) Na ETA Ilhéus Centro = 21,5%; d) No SIA de Jaguaquara = 26,6%; e) No SIA de Vitória da Conquista = 26,7%; f) No Âmbito da O.S. = 12,9%.  
**No Âmbito da O.S. = 19,7%** sem considerar os reajustes dos preços dos produtos químicos.

#### I-046 - REDUÇÃO NO CUSTO DO TRATAMENTO DE ÁGUA COM A UTILIZAÇÃO DE DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO ASSOCIADO AO CLORO GÁS NA ETA CENTRO, ILHÉUS, BA.

Cláudio Franco Fontes - Gerente da Divisão Regional de Operação da Unidade de Negócio de Itabuna - Bahia/EMBASA

José Wellington Santos Nascimento - Técnico em Saneamento

Sandra da Silva Gomes - Engenheira Sanitária.

Ana Tereza Miranda Souza - Bióloga pelo Centro Universitário de Brasília - UNICEUB

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - 02 a 07 de setembro de 2007 - Belo Horizonte/MG.

- Durante os meses da aplicação de dicloroisocianurato de sódio associado ao cloro gás, **27 pontos foram monitorados, 382 amostras foram coletadas** e 98,4% apresentaram o CRL de acordo com a portaria 518/04, do Ministério da Saúde.
- Os pontos localizados na parte mais alta da cidade (Conquista) apresentaram conformidade no teor de CRL em **100% das amostras**, ou seja, teor mínimo de 0,5 mg/L de CRL na rede de distribuição.

- As amostras coletadas na parte mais distante (Salobrinho) apresentaram 93,5% de conformidade com a legislação.
- Os resultados obtidos em setembro e outubro, período da diminuição na dosagem média de cloro gás associado com o dicloroisocianurato de sódio, quando comparados aos bimestres anteriores, mostraram que houve redução de até **72,3% no consumo do cloro gás**.
- • **diminuição nos custos com produtos de até 57,9%.**

#### I-090 - DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO, DERIVADO CLORADO DE ORIGEM ORGÂNICA UMA SOLUÇÃO ECONOMICAMENTE VIÁVEL PARA O PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL. ESTUDO DE CASO NA USA - SISTEMA INTEGRADO PARAGUASSU MILAGRES.

D'artagnan Gomes Nascimento.

Unidade de tratamento e controle de qualidade de água da Unidade de Negócio de Santana / EMBASA (1997); Gerente do Escritório Regional de ITAPARICA - BA / EMBASA.

23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 18 a 23 de setembro de 2005 - Campo Grande/MS.

- Os ensaios com dicloroisocianurato de sódio - foram realizados no período de 18.03 à 18.04 do corrente ano, mantendo as mesmas condições de operação da unidade de tratamento e de controle da qualidade da água na rede de distribuição das localidades-cloro residual, cor, pH e turbidez, com as seguintes observações:
  - **Ausência de insolúveis** quando do preparo da solução de DCNS a uma concentração de 6%, a dissolução do produto foi imediata e sem a utilização de misturador mecânico.
  - Estabilidade do cloro residual na rede de distribuição nos pontos mais distantes do reservatório ao longo do dia:
  - Redução de consumo de cloro ativo, durante o período de realização dos testes, quando comparado com uso do cloro gasoso;
  - Extinção da recloração de Nova Itarana.

- Na maioria das casas de química das estações de tratamento de água, os sistemas de preparo e dosagem de soluções não dispõem de agitadores mecânicos.
- Com a estabilidade do produto na estocagem, a sua reposição poderá ser realizada em intervalo de tempo maior, garantindo redução significativa nos custos com transporte interno.
- Com aplicação do dicloroisocianurato, houve uma **redução de custo de aproximadamente de 50%.**

DESINFECÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO COM O USO DE ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO EM TABLETE.  
 Antonio Alves de Mattos (SABESP).  
 Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (USP/São Paulo), Engenheiro Sanitarista pela Universidade de São Paulo (USP) e Faculdade de Saúde Pública (USP); e Pós-Graduado em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade de Paulista (UNIP).  
**XV ENCONTRO TÉCNICO AESABESP – 30/08, 31/08 e 01/09/2004 – São Paulo- SP.**

- Na análise de custos envolvidos com o agente desinfetante é importante a avaliação da logística completa para a compra, armazenagem, embalagem, transporte, manuseio, preparação, dosagem, sistema de controle e segurança e, o aspecto considerado mais importante, ou seja, os riscos à saúde do pessoal envolvido no processo e os riscos ao meio ambiente.
- As vantagens e benefícios de utilização de tablete de ácido tricloroisocianúrico** são estabilidade do ácido tricloroisocianúrico por mais de dois anos, concentração elevada de cloro disponível de 90,0 % de Cl<sub>2</sub>, facilidade de transporte e armazenamento, material sólido é mais fácil e seguro no manuseio, lenta e completa dissolução sem formação de resíduos, cloro residual livre em água é mais estável em caso de exposição ao sol e altas temperaturas, influencia no pH equivalente aos outros compostos, derramamentos não são comuns, segurança aos operadores e pessoal nas proximidades da estação de tratamento de água.

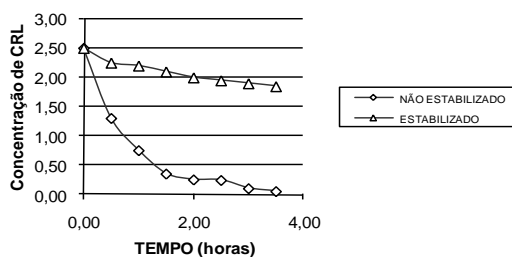
Tab. 7.2 Quadro Comparativo de Custos

Nº do Item	Descrição	Sistema de desinfecção - Materiais e Equipamentos		Descrição	Ácido Tricloroisocianúrico	
		Nº de unidade	Custo (R\$)		Nº de unidade	Custo (R\$)
01	Cilindro de Cloro 68,0 Kg (Opção e Estoque)	10	6.000,00	Bombas Plásticas Duzendel 50 Kg	14	Incluído no Produto
02	Transporte, Cargamento, Manuseio e Estocagem (Substituição)	10	36,00			
03	Válvula de Cilindro de Cloro	08	520,00			
04	Cloro Gasoso/Transporte (Estocagem/ETA)	01	466,30	Ácido Tricloroisocianúrico Transporte (Estocagem/ETA)	10	518,00
05	Bombas de Alimentação de Água	02	3000,00	Bombas de Alimentação de Água	02	Incluído No Produto
06	Dosador de Cloro	02	2000,00	Torre de Substituição de Tabletes	02	
08	Kit de Segurança para Cilindro e Válvula	02	3000,00			
09	Dosador de Cloro	01	6800,00			
10	Máscara de Segurança e Aparelho Autônomo para Respiração (Drager)	01	5400,00			
11	Manutenção, Limpeza, Reparo e Inspeção de Cilindro		300,00			
12	Sistema de Lavagem de Cloro (Lavagem de Cloro)	01	n.c			
13	Manômetro para Água	01	150,00			
14	Manutenção para cloro	01	150,00			
15	Válvula de Estufa PVC	10	7000,00	Válvula de Estufa PVC	04	Incluído Produto
	<b>Custo Estimado Total (R\$)</b>		<b>35.022,30</b>			<b>518,00</b>

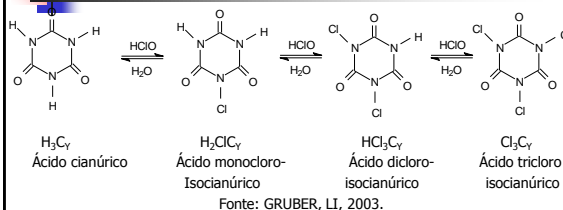
CLORO GÁS = R\$35.022,20  
 TRICLORO = R\$518,00

- Na área de piscinas utilizam os derivados clorados orgânicos, denominados de "cloros estabilizados". Como forma de melhorar a estabilidade dos derivados clorados inorgânicos (principalmente o hipoclorito de cálcio) as empresas indicam a adição do ácido cianúrico, denominado de *estabilizador de cloro* (HTH, sd; GENCO, 2003).

O gráfico mostra a perda de CRL - com a presença e ausência de ácido cianúrico.  
(REVISTA PISCINA, 1999)

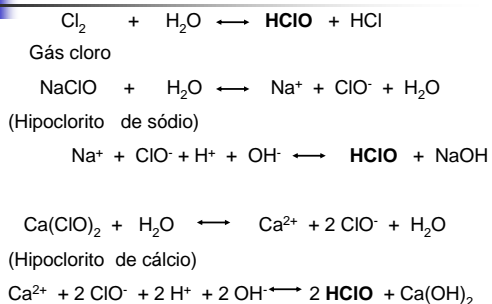


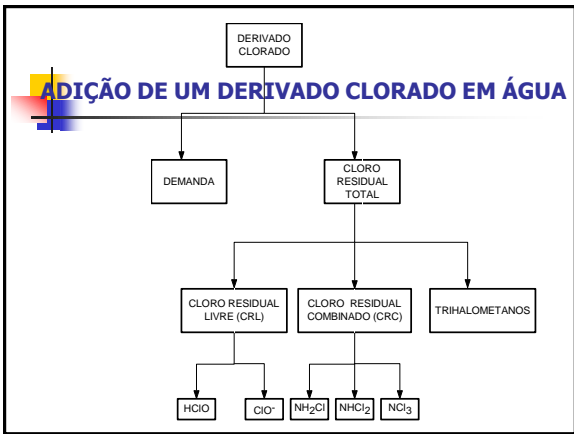
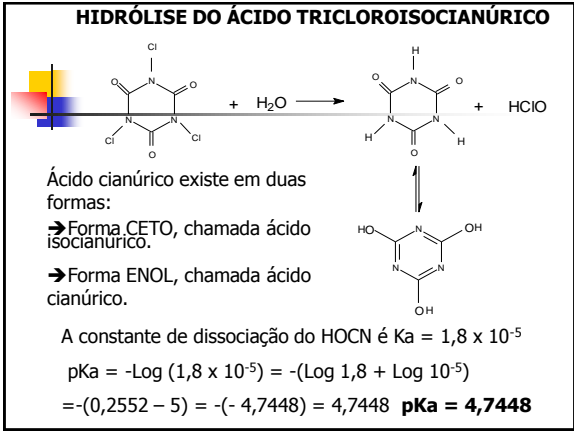
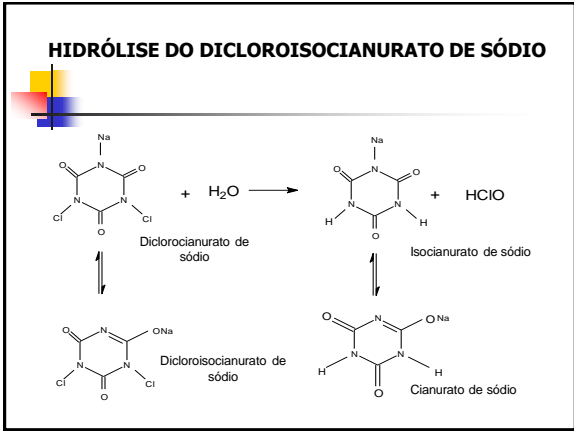
### Transformação do cloro inorgânico em cloro orgânico



## Reações de derivados clorados na água

### Reações de derivados clorados na água





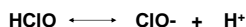
### AÇÃO BACTERICIDA X DERIVADOS CLORADOS

A ação oxidante e sanificante do cloro é controlada pelo **ácido hipocloroso (HClO)**, que é um produto da hidrólise da substância clorada

O dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) é derivado clorado **que não hidrolisa** em solução aquosa, sendo que sua ação sanificante é associada somente à sua molécula

## AÇÃO BACTERICIDA

→ O ácido hipocloroso é um ácido fraco, que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito



Portanto, os compostos clorados **são mais efetivos em valores de pH baixos** quando a presença de ácido hipocloroso é dominante.

Relationship between Measured Free Residual Available Chlorine ( $\text{HOCl}^*$ ,  $\text{OCl}^-$ ) and Bactericidally Active ( $\text{HOCl}$ )

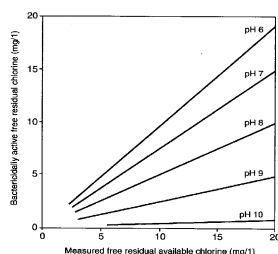


Gráfico que relaciona a **atividade bactericida do cloro residual livre (eixo Y)** com a **Concentração de Cloro Residual (eixo X)** e o pH.

Fonte: WHO, 2004.

## Poder bactericida do íon $\text{ClO}^-$

***O ácido hipocloroso  $\text{HClO}$  é o agente mais ativo na desinfecção, e o íon hipoclorito é praticamente inativo.***  
(RICHTER, AZEVEDO NETO, 1991)

***"... Tanto o ácido hipocloroso como o íon hipoclorito, denominados de cloro residual livre, são fundamentais para a inibição do crescimento bacteriano. Porém, o ácido hipocloroso possui uma ação bacteriana mais eficiente do que o  $\text{OCl}^-$ , pela sua permeabilidade à membrana celular. Em determinadas condições, o  $\text{OCl}^-$  é apenas cerca de 2% tão bactericida como o  $\text{HClO}$ ."***  
(CETESB, 1994)

***"... $\text{HOCl}$  is completely dissociated above pH 10 when the chlorine concentration is less than 5,000 mg/L.***

***Speciation is important because the disinfection efficiency of  $\text{HOCl}$  is approximately 80 to 200 times as strong as that of  $\text{OCl}^-$ ."*** (BLOCK, 2001)

***"....Acima de 8,5 a concentração do íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) é proporcionalmente maior, sendo este cerca de 100 vezes menos eficiente na inativação de microrganismos que o  $\text{HOCl}$ ."*** (EPA, 1999; DI BERNARDO, 1993 apud MARNO, 2005).

## Artigo

Verificação da eficiência dos desinfetantes hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio em Sala Limpa Classe 100 e Salas de Apoio.  
**Revista Controle da Contaminação**  
 v.9 – n.95 – março de 2007

**Artigo:** Verificação da eficiência dos desinfetantes hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio em Sala Limpa Classe 100 e Salas de Apoio.

**Revista Controle da Contaminação** v.9 – n.95 – março de 2007

TABELA 1- RESULTADOS DE pH DAS SOLUÇÕES HIPOCLORITO DE SÓDIO E DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO ANTES DO USO.

Monitoramento	Hipoclorito de sódio	Dicloroisocianurato de sódio
1º monitoramento	10,22	5,94
2º monitoramento	10,32	6,02
3º monitoramento	10,23	6,12
4º monitoramento	10,65	5,98
5º monitoramento	10,11	5,96

Concentração utilizada:

Dicloroisocianurato de sódio = 1000 ppm.

Hipoclorito de sódio (concentração em uso) = ???

(2,0 a 2,5% → 2000 a 2500 ppm)

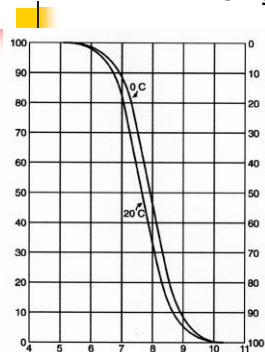
TABELA 4. AVALIAÇÃO **QUALITATIVA** DOS CRESCIMENTOS MICROBIANOS ANTES E APÓS A LIMPEZA E DESINFECÇÃO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO E DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO.

	Hipoclorito de sódio			
	Fungos	Bactérias Cocos	Bactérias Bacilos	Leveduras
Antes	18	27	29	13
Depois	4	1	4	2
% de Redução	78%	96%	86%	85%
	Dicloroisocianurato de sódio			
	Fungos	Bactérias Cocos	Bactérias Bacilos	Leveduras
Antes	19	43	34	27
Depois	6	10	6	10
% de Redução	68%	77%	82	63%

## OUTRA INCOERÊNCIA!!!

Com base nas informações anteriores uma pergunta deve ser respondida para a definição dos parâmetros da Portaria 1469 (2000), 518(2004) e **2914(2011)**:  
 “qual a **fundamentação científica** para se definir que pH da água potável deve estar na faixa de **6,0 a 9,5???**”

## GRÁFICO PERCENTAGEM "HClO X ClO<sup>-</sup>" EM FUNÇÃO DO pH



Distribution of Hypochlorous Acid and Hypochlorite Ion in Water at Different pH Values and Temperatures.

Fonte: **MORRIS (1951)**  
apud WHO (2004)

## ÁCIDO CIANÚRICO X SUPERESTABILIZAÇÃO

**OUTRA FALSA AFIRMAÇÃO!!**

## SUPERESTABILIZAÇÃO

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

No início da década de 90, algumas referências citavam que em concentrações superiores a 400 mg.L<sup>-1</sup>, poderia levar ao chamado "bloqueio do cloro".

**REVISTA OXI (2003)**, propõe um valor de 100 mg.L<sup>-1</sup> como valor a partir que se inicia o processo de superestabilização.

O Instituto Americano NSPI (National Spa and Pool Institute) recomenda que o nível máximo para a concentração de ácido cianúrico é de 150 ppm.

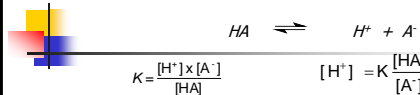
O Anexo A, Chemical Operational Parameters, das normas americanas para tratamento de piscinas e spas, tanto residenciais como públicas, indica residual ideal de ácido cianúrico entre 30 e 50 ppm e máximo de 150 ppm.

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

Com relação ao nível de 100 ppm de ácido cianúrico, ele é correlacionado com questões de saúde pública, pois a concentração em nível superior a este valor, é proibida por alguns Departamentos de Saúde de Estados Americanos.

A referência HTH (2003) indica que o máximo aceitável é de 200 mg.L<sup>-1</sup> e também não se considera o nível de 200 ppm, como o nível máximo limite, para que ocorra o processo de superestabilização.

## Ácido cianúrico



Aplicando logaritmo e multiplicando por -1, teremos:

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

→ Em determinada solução a concentração  $[HA] / [A^-]$  é igual a 1, quando existirem 50% das moléculas dissociadas e 50% não dissociadas.

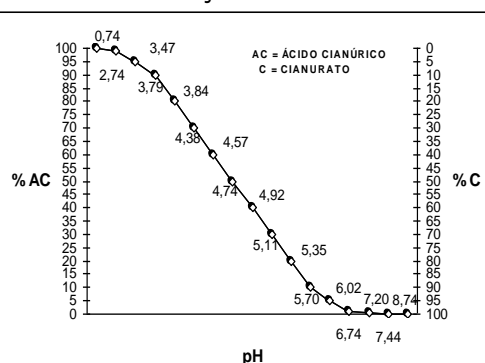
→ log 1 é igual zero, o pH será igual a  $-\log K$ , chamado, no caso de um ácido, de pKa. Logo:

- $pH = -\log (1,8 \times 10^{-5}) = -\log 1,8 - \log 10^{-5} = -0,25527 - (-5) \times 1 = -0,25527 + 5$ 
  - $pH = 4,7447$

Porcentagem de ácido cianúrico e cianurato em relação ao pH.

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

GRÁFICO DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO CIANÚRICO



### **CÁLCULO HIPOTÉTICO DA MASSA DE AC PARA OBTER "SUPERESTABILIZAÇÃO"**

→ Considerando a hipótese de que o valor de 400 mg.L<sup>-1</sup> de ácido cianúrico seja uma referência para que ocorra a superestabilização.

→ pH de 7,2 a 7,6 que corresponde a água de piscinas, vamos encontrar em torno de 99,7 a 99,8% do ácido cianúrico (AC) na forma dissociada (cianurato), ou seja, de 0,2 a 0,3% de ácido cianúrico (AC) não dissociado.

100 mg AC puro ---- 0,3 mg de AC não dissociado na água  
X mg ---- 400 mg de AC não dissociado na água

$$X = (100 \times 400) / 0,3 = 133.333,33 \text{ mg de AC puro}$$

A constante de dissociação do HOCN é  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

$$pK_a = 4,7448$$

→ Com o pH da água em 7,4 é necessário uma concentração de 266.666 mg/L (266,67 g/L) de ácido cianúrico para conseguirmos 133.333 mg/L (133,33 g/L) de AC não dissociado.

→ A idéia da possibilidade de ocorrer a superestabilização surge quando em testes realizados com água destilada indicaram uma queda do efeito bactericida do cloro à medida que a concentração de ácido cianúrico aumentava, testes posteriores realizados na prática em águas de piscinas não indicaram a queda do poder bactericida do cloro (MAIERÁ, 1999).

Solubilidade em 1 Kg (1 L) de H<sub>2</sub>O a 25° C:

AC - 2,3 g; NaCl - 359 g; NaDCC - 250 g

### **REFERÊNCIAS:**

EPOOLSANDSPA (2003) e ATTBI (2003)

*"Chlorine Lock, a term given to a condition once thought to be produced from high cyanuric-acid levels tying up free available chlorine, has been proven false by the industry. Generally, high cyanuric-acid levels of 400 ppm or higher are associated with excessive Total Dissolve Solids (TDS) or combined chlorine or chloramines and not Chlorine Lock."*

### **MÉTODOS DE DESINFECÇÃO COM USO DERIVADOS CLORADOS**

Há basicamente três métodos de aplicação de cloro:

→ a cloração simples.

→ a amônia cloração.

→ cloração ao "break-point" ou "ponto de quebra".

XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental  
**Leda Freitas Ribeiro; Roberto Fasanaro; Flávio Rubens Lapoli**  
 Porto Alegre/RS - de 3 a 8 de dezembro de 2000.

A presença de amônia livre -  $\text{NH}_3$  e ionizada -  $\text{NH}_4^+$  formam as cloraminas durante a desinfecção com cloração. Dependendo dos valores de pH, são formadas os seguintes produtos:

- **Monocloraminas** ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) predominância do  $\text{pH} > 8,5$ .  $\text{NH}_3 + \text{HClO} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- **Dicloraminas** ( $\text{NHCl}_2$ ) **entre pH 4,5 a 8,5**.  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HClO} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- **Tricloraminas** ( $\text{NCl}_3$ )  $\text{pH} < 4,5$ .  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HClO} \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

→ Numerosas pesquisas já realizadas indicam que concentrações de cloro livre e cloraminas superiores a 0,1 mg/L são nocivas a diversos organismos aquáticos principalmente a ictiofauna.

→ Em efluentes nitrificados de unidades de depuradoras secundárias, as aplicações de 8 mg/L de DERIVADO CLORADO e com 20 min de contato resulta em concentrações de 1,44 mg/L de cloro livre e 0,48 mg/L de cloraminas (LIMA 1993).

## BLOCK, 2001 - 1481p. Disinfection, Sterilization and Preservation.

...FOR CHLORAMINES, THE CONTACT TIME IS APPROXIMATELY **100 TIMES LONGER** THAN THAT REQUIRED FOR THE SAME RESIDUAL OF FREE AVAILABLE CHLORINE TO PRODUCE THE SAME KILL...

### COMPARAÇÃO ENTRE a resistência (C.t) da *E. coli* ao CRL e as Cloraminas (inativação 99%).

Microorganismo	(C.t) CRL pH 6 a 7	Cloramina pH 8 a 9
<i>E. coli</i>	0,034 - 0,05	95 - 180

#### Comparação da ação do CRL x Cloramina

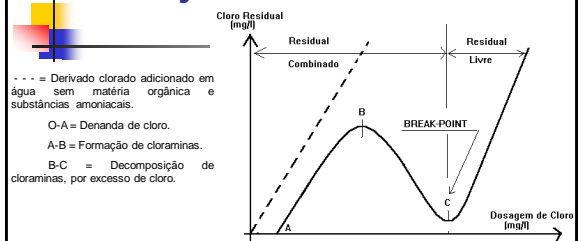
$$95 : 0,034 \cong 2794$$

$$180 : 0,05 = 3600$$

MANUAL DE DESINFECCION  
**ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD**

WASHINGTON, D.C - Septiembre de 1995

## CLORAÇÃO AO BREAK-POINT



Escala de ação oxidante e bactericida dos principais produtos de desinfecção:



- Os Pesquisadores **Thomas Clasen e Paul Edmondson** do Department of Infectious and Tropical Diseases, da **London School of Hygiene & Tropical Medicine, Keppel St., London**.
- Publicam no final de 2006 o trabalho "**Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level**" (CLASEN, EDMONDSON, 2006) no principal periódico mundial da área de Higiene e saúde ambiental o "**International Journal of Hygiene and Environmental Health**".
- Referências bibliográfica a pesquisa realizada na Tese de Doutorado de Jorge Macedo (MACEDO, 1997) e o artigo publicado pelo em 2002 (MACEDO, BARRA, 2002),

### Valor do pH da solução a 1%.

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

## HISTÓRICO SOBRE TRIHALOMETANOS

**1974** - Pesquisas realizadas em Nova Orleans indicam as primeiras relações entre a água tratada e o câncer

**1976** - National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) recomenda que o valor de 2000 mg / L, máximo permitido em água tratada para o triclorometano (TCM)

**1979** - EPA estabelece a concentração máxima para o total de trihalometano (TTHM): 100mg / L

**1982** - Pesquisa revela a presença de THM em refrigerantes (Coca-cola, Pepsi-cola, Sprite, etc.)

**1992** - Trabalho realizado no National Cancer Institute mostra que a ingestão de 1,96 L / dia de água clorada durante:

\* **40 anos** aumenta em **70%** a probabilidade de uma pessoa desenvolver câncer

\* **60 anos** aumenta em **100%** esta probabilidade

**1997 – MACÊDO**, defende tese de doutorado, onde compara o potencial de formação de THM utilizando um derivado clorado de origem inorgânica (hipoclorito de sódio) e um derivado clorado de origem orgânica (dicloro isocianurato de sódio).

→ Conclusão importante se prende ao fato de que uso do derivado clorado de origem orgânica não leva a formação de trihalometanos em níveis considerados significativos.

→ Foi o primeiro trabalho que compara dois derivados clorados quanto a capacidade de formação de THM.

→ A Resolução nº 150, de 28 maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária que autoriza a utilização do ácido dicloroisocianúrico e seus sais de sódio e potássio como princípio para desinfecção de água para consumo humano, confirma as conclusões do trabalho realizado por MACÊDO (1997).

**1998** – Em março de 1998, a **Environmental Protection Agency (EPA)** propõem um estudo para definir regulamentação para desinfetantes, desinfecção e subprodutos da desinfecção e propõe a redução dos níveis de THM's de 100 para 80 µg.L<sup>-1</sup>.

**1999 – FIGUEIREDO, et al.**, apresenta o trabalho "Fatores que influenciam a formação de trihalometanos em águas de abastecimento". Obtendo resultados a 20°C, no sistema de bancada, com taxas de produção de THMs de 0,78 e **3,69 µg. h<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>**, respectivamente para o cloraminas e cloro (**hipoclorito de sódio**).

**2000** – A **U.S. Environmental Protection Agency**, no verão de 2000, publica o "Drinking Water Standards and Health Advisories", valor máximo para o total de trihalometano é 80 µg.L<sup>-1</sup>.

DRINKING WATER STANDARDS AND HEALTH ADVISORIES		October 1996	Standards	
Chemicals	Status Reg.	MCLG (mg / L)	MCL (mg / L)	
Bromodichloromethane (THM)	P	Zero	0,1* / 0,08*	
Bromoform (THM)	P	Zero	0,1* / 0,08*	
Chlorodibromomethane (THM)	P	0,06	0,1* / 0,08*	
Chloroform (THM)	P	Zero	0,1* / 0,08*	

MCLG = Maximum Contaminant Level Goal  
MCL = Maximum Contaminant Level  
F = Final P = Proposed

Summer 2000		Standards	
Chemicals	Status Reg.	MCLG (mg / L)	MCL (mg / L)
Bromodichloromethane (THM)	F	zero	0,08 <sup>1</sup>
Bromoform (THM)	F	zero	0,08 <sup>1</sup>
Chloroform (THM)	F	zero	0,08 <sup>1</sup>
Dibromochloromethane (THM)	F	0,06	0,08 <sup>1</sup>

■ **2002-** Pesquisa que chama atenção foi publicada pelo **EWG (Environmental Working Group)** e pelo **U.S. PIRG (United States Public Interest Research Group)**, ressalta os riscos para mulheres grávidas expostas a altos níveis de subprodutos da cloração, que poderá levar a abortos ou a defeitos congênitos nas crianças, a USEPA estima que CBP's causam mais 9300 casos de câncer na bexiga por ano (EWG, 1999; USPIRG, 2002; AGUAONLINE, 2002; AWWA, 2002, MACEDO, 2002).

**2004- DODDS, KING, ALLEN, et al.**, pesquisadores de uma equipe da Dalhousie University, de Halifax (Canadá), publicaram na **Revista "Epidemiology"** uma pesquisa em que afirmou existir uma correlação dos trihalometanos com a morte intra-uterina.

→ O estudo foi realizado em Nova Escócia e Ontário Oriental, no Canadá, para examinar o efeito de exposição a THM's correlacionado com o risco de nascimento de criança morta (natimorto). Na avaliação 112 mulheres que deram à luz a natimortos, dentro de um grupo de controle; outras 398 tiveram partos de crianças saudáveis.

→ Em função do elevado número de natimortos, de imediato fizeram uma análise da água que abastecia as casas das mulheres e constataram que aquelas expostas a nível de TTHM de 80 µg/L ou mais (exposição a subprodutos de cloração por ingestão e tomando banho) em suas residências, **apresentam o risco de nascimento de criança morta 2,2 vezes maior quando comparado com mulheres sem exposição para THM's**. Esse incremento de risco, com a exposição a trihalometanos, se afirma em casos de morte fetal por asfixia e em menor medida, por causas desconhecidas.

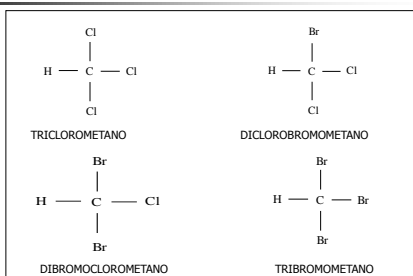
## FORMAÇÃO DE THM

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

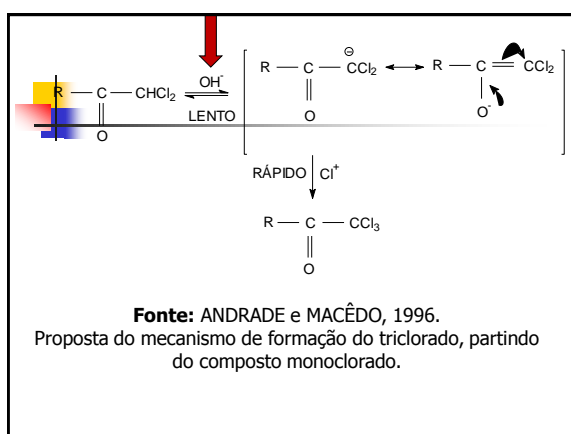
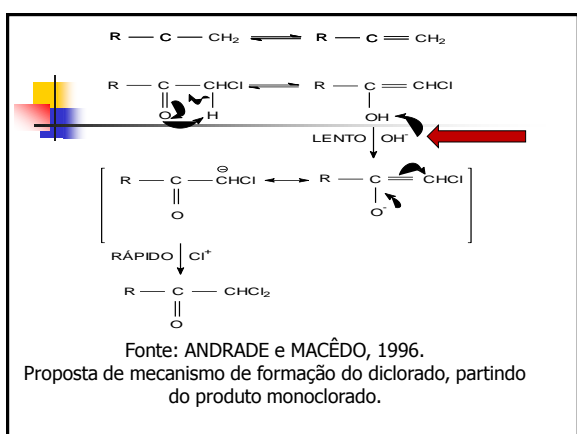
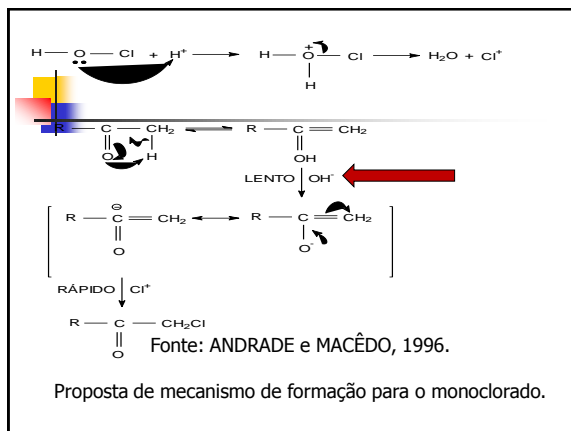
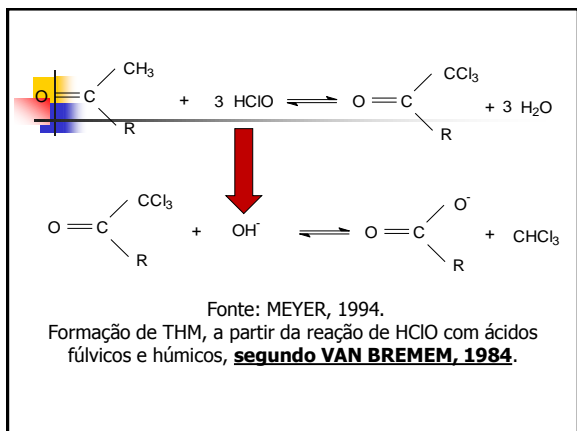
### IMPORTÂNCIA DOS THM's A NÍVEL MUNDIAL

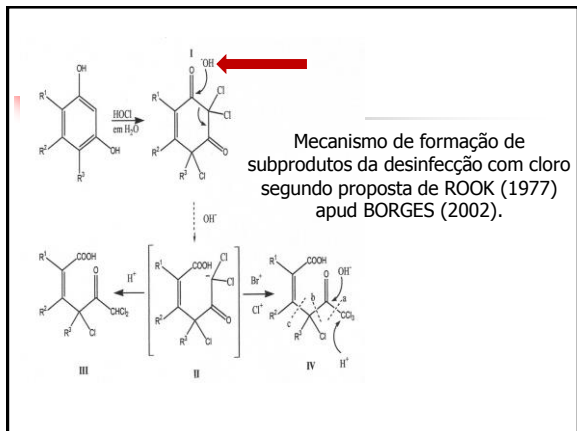
GRAY (1994) ressalta que a importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além serem de considerados carcinogênicos são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (**ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas**),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

## PRINCIPAIS THM's



## MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE THM'S





## FORMAÇÃO DE THM'S por DERIVADOS CLORADOS

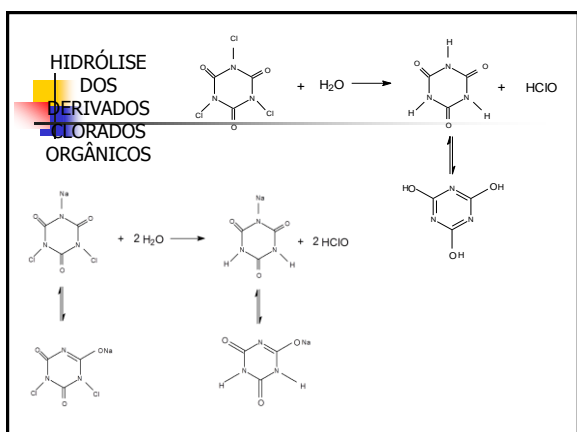
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$  Gás cloro

$\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$  (Hipoclorito de sódio)

$\text{Na}^+ + \text{ClO}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{NaOH}$

$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$  (Hipoclorito de cálcio)

$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{HClO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$



### FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE THM'S

→ **Tempo:** a formação de THM em condições naturais não é instantânea, completando-se em períodos de tempo de alguns minutos até dias, pois fatores como pH e temperatura são muito significativos nessas reações químicas.

→ **Temperatura:** em geral, com o aumento da temperatura, resulta uma maior taxa de formação de THMs. Observou-se em laboratório que a concentração de clorofórmio aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura e do tempo de reação.

→ **Efeito da concentração de brometo e iodeto:** a influência de brometos na formação de THM não é bem clara, porém tem sido aceito que os brometos sejam oxidados a bromo e ácido hipobromoso que, por sua vez, reagem com os precursores.

1980- BEECH et al., publicaram o trabalho sobre a presença de nitratos, cloratos e trihalometanos em água de piscinas, sendo que os níveis de TTHM variaram de acordo com o tipo de piscina, e os valores encontrados foram os seguintes: i) piscinas com água a temperatura ambiente, 125  $\mu\text{g.L}^{-1}$  como valor médio e 430  $\mu\text{g.L}^{-1}$  como valor máximo; ii) piscinas de água salgada, 657  $\mu\text{g.L}^{-1}$  como valor médio e 1287  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , como valor máximo.

- 2004 - SILVA, FERNANDES, no Capítulo 3, no livro "Água de Lastro e Bioinvasão", apresentam resultados da pesquisa realizada com a água de lastro do Navio Graneleiro Frotargetina, no Porto do Forno em Arraial do Cabo/RJ, utilizando o hipoclorito de sódio (NaClO) como derivado clorado no processo de desinfecção, as médias de concentrações de THM's são extremamente altas, segundo os autores, os resultados inviabilizam o produto para o processo de desinfecção da água de lastro, veja a conclusão da pesquisa: "... a formação do THM variou de 480 a 1600  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , inviabilizando o seu uso em tratamentos de água, mesmo em baixas concentrações de matéria orgânica".

Segundo BEER (2003) a ingestão de THM na prática da natação é MENOR que a absorção de THM pela pele.

Novamente chamo sua atenção para o estudo realizado na Dinamarca determinou que atletas da natação que treinam durante duas horas em água contaminada com 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de clorofórmio (triclorometano) absorvem através da pele 5  $\mu\text{g}$  desta substância (BEER, 2003).

→ pH: tem sido comprovado que a taxa de formação de THMs é maior com o aumento do pH.

- Estudos de ROOK (1974), como pioneiro, mais recentemente KIM et al. (2002), verificando a formação de Subprodutos da Desinfecção para águas superficiais concluíram que a taxa de formação de THM foi aumentada conforme foi elevado o valor do pH da amostra.

- Tese Doutorado: MACEDO (1997)

- Dissertação de mestrado: MARMO (2005)

→ Efeito da concentração dos precursores;

→ Efeito da forma de cloro residual: dos compostos de cloro que são formados na água, o cloro livre é o responsável principal pelo surgimento de THM. Quanto maior a dosagem de cloro maior será a formação de THM.

### pH das soluções de derivados clorados

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

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

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

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

Resultados obtidos para THM's na oxidação de matéria orgânica com ácido tridoroisocianúrico (10 e 20 mg/L) "com" e "sem" pré-oxidação com  $KMnO_4$ .

Tempo de contato	Concentração de THM (µg clorofórmio /L)			
	Sem pré-oxidação com $KMnO_4$		Com pré-oxidação com $KMnO_4$ (3,5 mg/L)	
	10 mg CRL/L	20 mg CRL/L	10 mg CRL/L	20 mg CRL/L
0,5 h	<5	<5	<5	<5
2 h	7,88	12,40	<5	<5
6h	15,63	16,61	<5	<5
12 h	17,09	17,36	<5	<5
24 h	18,75	18,08	<5	<5

Fonte: PASCHOALATO, DI BERNADO, FERREIRA, et al., 2003.

Resultados obtidos em µg/L de subprodutos após pré-oxidação com **hipoclorito de cálcio (5 mg/L)** e com permanganato de potássio (3,5 mg/L), coagulação com sulfato de alumínio, filtração e pós-cloração

Tempo de contato	Concentração de THM (µg clorofórmio /L)	
	Pré-oxidação HPC (5,0 mg/L) (hipoclorito de cálcio)	Com pré-oxidação com $KMnO_4$ (3,5 mg/L)
0,5 h	90,24	44,36
2 h	107,6	70,36
6h	117,1	53,7
12 h	135,4	80,35
24 h	172,8	76,38

Fonte: Adaptado de PASCHOALATO, WIECHETECK, LATANZE, TRIMBALOVAS, DI BERNARDO, 2005.

Resultados de formação de THM para pré-oxidação com permanganato de potássio associado ao **hipoclorito de sódio** e apenas com hipoclorito de sódio. Concentração de THM avaliada por cromatografia de fase gasosa.

Ácidos Húmicos	Brometos	$KMnO_4$	CRL	Tempo de contato (*)	THM (µg/L)		
					1h	12 h	24 h
	0,50				179,73	399,04	X
2,5	1,00	Não aplicado	10	-	229,38	X	548,69
	3,00				X	585,75	654,50
	0,50	1,5			122,19	242,51	345,58
2,5	1,00	1,5	10	30 min	147,84	287,80	409,45
	3,00	1,5			168,67	X	456,80

Fonte: SANTOS, MARMO, JÚNIOR, 2005.

### AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE THM X DICLOROISOCIANURATO DE SÓDIO.

Resultado das análises de trihalometanos na ETA Poço Dantas de 2000 a 2004.

Data da Coleta	THM's (ug/L)	Data da Coleta	THM's (ug/L)
17/05/2000	15,9	02/2002	20,4
06/07/2000	22,3	03/2002	ND
17/08/2000	ND	04/2002	11,7
21/09/2000	ND	05/2002	TRAÇOS
16/10/2000	ND	06/2002	TRAÇOS
16/11/2000	ND	08/2002	ND
14/12/2000	19,6	11/2002	12,90
11/01/2001	ND	04/2003	ND
15/03/2001	ND	07/2003	ND
18/04/2001	ND	10/2003	ND
18/05/2001	ND	01/2004	ND
12/06/2001	ND	04/2004	15,50
06/07/2001	ND		
16/08/2001	44		
13/09/2001	41,6		

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

Local da coleta: Caixa de partida da ETA.  
Meses 10, 11, 12/2001; 01, 07, 10, 12/2002 e 01/2003 a ETA estava em processo de manutenção. ug/L<sup>1</sup>: microgramas por litro. Fonte: CESAMA, 2002, CESAMA, 2004.



ETA de POÇOS D'ANTAS - Juiz de Fora

Possui três flocos-decantadores com capacidade total de 33 L / s (2.851.200 L / dia)

Três filtros sob pressão com taxa de filtração = 475 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> / 24 h

## INGESTÃO DE THM'S

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

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

## FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

A pesquisa realizada por TROLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA, 2002, com o título "**Trihalometanos em água tratada, após cloração com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometro de massa, sistema Purge And Trap, cuja conclusão foi: "os valores obtidos apresentaram boa repetibilidade de resultados de trihalometanos nas duplicatas das amostras, sendo obtido maior formação destes com os desinfetantes hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio".**

Resultados para ácidos haloacéticos (DCAA e TCAA) e a concentração total de 5 (cinco) ácidos haloacéticos (THAA's) e os valores propostos pela EPA (MCL e MCLG), derivado clorado inorgânico, hipoclorito de sódio PA, ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA)

Local da coleta	Sistema	DCAA	TCAA	THAA's
Tingüá 1 - Saída da ETA		4	< LQ	5
Tingüá 2 - Borracheiro		6	< LQ	6
	Acari	9	7	18
Rio Douro - Posto de saúde		< LQ	< LQ	-
São Pedro - Saída da ETA		21	7	30
São Pedro - Portão Rio D'Ouro		15	15	32
Túnel 4 - Saída da ETA linha 1		19	19	40
	Ribeirão das Lajes	15	10	26
Túnel 4 - Saída da ETA linha 2		16	15	33
Túnel 5 - Linha 2		15	10	26
Saída da ETA		9	10	20
Urucuaia		19	8	33,1
Urucuaia		23	16	47,2
Caixa Nova		18	13	38
Elevatória da Gávea	Guandu	31	19	58,5
EPA		MCLG	MCLG	MCL
		0	30	60

THHA's = soma das concentrações dos 5 ácidos haloacéticos (DCAA + TCAA + MBAA + BCAA + DBAA).

DCAA = ácido dicloroacético; TCAA = ácido tricloroacético

Fonte: MENDONÇA SILVA, 2003.

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

PASCHOALATO, TRIMAILOVAS, DI BERNARDO (2008)

Total de THM's, Haloacetoneitriais, Haloacetonas, Ácidos haloacéticos, formados na pré-oxidação (hipoclorito de cálcio, 65%), "sem" e "com" coagulação, filtração em papel, pós cloração (hipoclorito de cálcio) (µg/L).

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

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

## THM'S X ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO

As pesquisas realizadas em laboratório (pesquisa de bancada) **com águas preparadas**, a situação do "laboratório" é completamente diferente da formação de THM's da água coletada em uma ETA ou em um ponto da rede, onde existe toda uma dinâmica de fluxo e o contato entre os reagentes é mais difícil.

➔ Na maioria das pesquisas, o nível de cloro residual livre é muito maior que o utilizado na desinfecção da água potável, e a concentração das substâncias responsáveis de cor alcançam valores sempre muito superiores aos recomendados para a água potável.

## PESQUISA REALIZADA POR PASCHOALATO, DIBERNARDO, FERREIRA, 2003.

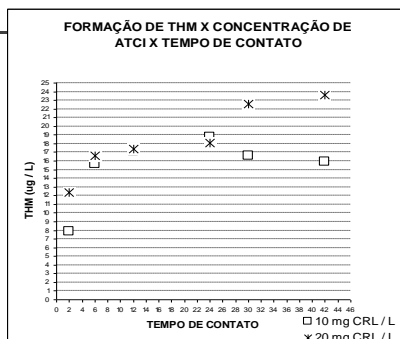
Para obtenção da água em estudo com cor aparente entre 90 e 100 Uc, foi necessária a adição de aproximadamente 3 mL de extrato de substâncias húmicas para cada litro de água.

Faixa de valores de THM's:

10 mg/L de CRL ➔ 2 h - 7,88 ug/L  
120 h - 36,00 ug/L

20 mg/L de CRL ➔ 2 h - 12,40 ug/L  
120h - 43,60 ug/L

Resultados obtidos no experimento quando se compara o tempo de contato, a concentração de CRL (Cloro Residual Livre) com a formação de THM's.



**Cálculo da velocidade ou taxa média de formação de THM's com base nos dados da pesquisa de PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003), para intervalo de 6 a 24h.**

	10 mg Cl <sub>2</sub> / L	20 mg Cl <sub>2</sub> / L
Varição da concentração de THM's ( $\Delta C = \text{Valor máximo} - \text{Valor mínimo}$ )	$\Delta C = 18,75 - 15,63 = 3,12 \mu\text{g} / \text{L}$	$\Delta C = 18,08 - 16,61 = 1,47 \mu\text{g} / \text{L}$
Varição de tempo ( $\Delta T$ )	24 - 6 = 18 horas	24 - 6 = 18 horas
Velocidade ou taxa média de formação ( $V_m = \Delta C / \Delta T$ )	$V_m = 3,12 / 18 = 0,1733 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$V_m = 1,47 / 18 = 0,0817 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

**VELOC. MÉDIA (10 ppm) (2,12 vezes) > VELOC. MÉDIA (20 ppm)**

## DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS

- 12 substâncias químicas desenvolvidas em utilização nos Estados Unidos.

Fonte: *Disinfection, Sterilization and Preservation (Fifth Edition - 2000)*

- No Brasil - em utilização duas substâncias químicas:
  - Dicloroisocianurato de sódio
  - Ácido tricloroisocianúrico

### Atividade dos Compostos Clorados sobre microrganismos

Microrganismo	Grau de atividade
<b>Bactérias</b>	
Gram +	+ + +
Gram -	+ + +
<b>Fungos e leveduras</b>	+ +/- -
<b>Vírus</b>	+ +/- -
<b>Esporos acterianos</b>	+ + -

+++ Eficaz  
 ++ Moderadamente eficaz  
 +- Baixa eficácia  
 --- Ineficaz  
 Fonte: LEVER INDUSTRIAL, sd.

### INDICAÇÃO DE NÍVEIS DE CRT, PARA ALGUMAS APLICAÇÕES

APLICAÇÃO	Concentração mg CRT/L	pH final	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Abastecimento público	0,2-2,0	6,0-9,5 **	20-25	30
Cloração industrial	5,0 -7,0	6,8-7,0	20-25	15
Resfriamento de enlatados	5,0-7,0	6,8-7,0	20-25	5
Sanificação de equipamentos				
Imersão/ Circulação	100	7,5-8,5	20-25	15-30
Aspersão / nebulização	200	7,5-8,5	20-25	1-2
Redução microbiana de superfícies de alimentos	50-200	7,5-8,5	20-25	30

\*\* PORTARIA MS Nº 2.914/2011

## Fator C.t

■ **C (Concentração em ppm) x t (tempo em minutos) = 9600**

■ Exemplos:

1 ppm CRL x 9600 min ( 160 horas) = 9600 Ct

10 ppm CRL x 960 min ( 16 horas) = 9600 Ct

40 ppm CRL x 240 min ( 4 horas) = 9600 Ct

100 ppm CRL x 96 min (1 h 36 min) = 9600 Ct

Tempo de inativação de microrganismos pelo processo de cloração de água.

Microrganismos	Tempo
<i>E. coli</i> O157:H7 (Bactéria)	Menor que 1 minuto
Hepatite A (Vírus)	Acima de 16 minutos
<i>Giardia</i> (Parasita)	Acima de 45 minutos
<i>Cryptosporidium</i> (Parasita)	Acima de 9600 minutos (6,7 dias)

\* 1ppm (1mg/L) CRL em pH 7,5 e 77°F (25°C)

Fonte: CDC, 2003.

Comparação da eficácia de diversos sanificantes, para principais agentes patogênicos com relação ao Ct.

Microrganismo	CRL pH 6-7	Valores de CT		
		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
Poliovírus tipo 1	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
Rotavírus	0,01-0,05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
Cistos de <i>Giardia lamblia</i>	47-150	2200 <sup>b</sup>	26 <sup>b</sup>	0,5-0,6
<i>Cryptosporidium parvum</i>	7200 <sup>c</sup>	7200 <sup>b</sup>	78 <sup>d</sup>	5-10 <sup>b</sup>

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 pH 6-9. **d** 25°C e 90% de inativação.

## CONCLUSÃO

PROCEDIMENTO DESINFECÇÃO QUÍMICA EFETIVO REDUZ O RISCO DE CONTAMINAÇÕES BIOLÓGICAS

→ PRÉ- OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA  
→ DESINFECÇÃO VISANDO O MICRORGANISMO MAIS RESISTENTE.

PROTOZOÁRIO MAIS RESISTENTE  
*Cryptosporidium*

## PARA REFLEXÃO

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

OBRIGADO PELA ATENÇÃO !!  
PROF. JORGE MACÊDO

[j.macedo@terra.com.br](mailto:j.macedo@terra.com.br)  
[barrosdemacedo@gmail.com](mailto:barrosdemacedo@gmail.com)  
[www.jorgemacedo.pro.br](http://www.jorgemacedo.pro.br)

