

I-322 - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO - COMPARAÇÃO ENTRE DOIS DESINFECTANTES À BASE DE CLORO

Antonia Samylla Oliveira Almeida ⁽¹⁾

Tecnóloga em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE). Mestranda em Engenharia Civil - Área de Concentração: Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Marlon Vieira de Lima ⁽²⁾

Licenciado em Química pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Professor do IFCE e Químico da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (Cagece).

Endereço ⁽¹⁾: Rua Bias Mendes, 1301 - Bonsucesso - Fortaleza - CE - CEP: 60520-782 - Brasil - Tel: (85) 3366 9623- e-mail: samylla_17@hotmail.com

RESUMO

Desde seu advento, no início do século XIX, a prática da cloração da água destinada ao consumo humano, tem contribuído efetivamente para o aumento da expectativa de vida no planeta, sendo responsável por grandes avanços na luta para garantir melhores condições de saúde às populações. Entretanto, no início da década de 1970, estudos realizados nos EUA evidenciaram uma acentuada correlação entre a incidência de alguns tipos de câncer e a presença de certas substâncias halogenadas, produzidas a partir de reações do cloro com parte da matéria orgânica natural presente na água bruta que abastece as estações de tratamento de água para consumo humano. Desde então, várias tentativas têm sido realizadas no sentido de mitigar a geração desses subprodutos da cloração. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta um estudo comparativo entre duas substâncias cloradas largamente empregadas no tratamento de águas (hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio), quanto à formação de trihalometanos (THM) na água após a desinfecção, com o intuito de subsidiar a operação dos sistemas de abastecimento com informações que possam viabilizar melhorias nos processos de desinfecção (pós-cloração) e distribuição (recloração), minimizando a formação de subprodutos e reduzindo riscos à saúde da população. O estudo foi desenvolvido nas instalações da ETA Gavião, que abastece a região Metropolitana de Fortaleza (RMF), tendo sido realizados os seguintes ensaios: determinação do teor de cloro ativo nos desinfetantes, demanda de cloro e potencial de formação de trihalometanos na água efluente da unidade de filtração.

PALAVRAS-CHAVE: Cloro, desinfecção, matéria orgânica natural, trihalometanos.

INTRODUÇÃO

A água é indispensável à vida. Tendo clareza desse fato, desde os primórdios, tem-se desenvolvido várias técnicas visando conferir maior qualidade a este bem tão essencial.

No decorrer da história da humanidade, o consumo de água sem tratamento adequado, acarretou inúmeras doenças como a cólera, febre tifoide e disenteria, que durante anos causaram devastação em todo o mundo.

A partir da segunda metade do século XIX, o trabalho abnegado de cientistas como Koch e Pasteur, propiciou grandes avanços no campo da microbiologia e da saúde, trazendo vários benefícios, dentre os quais, a prática da cloração.

Desde então, o cloro tem sido amplamente utilizado como desinfetante químico por todo o mundo, servindo como barreira para vários contaminantes na água potável.

Atualmente, o cloro é utilizado em inúmeras estações de tratamento de água, tanto no processo de oxidação da matéria orgânica natural (MON) presente na água bruta, como no processo de desinfecção final, sendo

praticamente considerado um desinfetante universal, em virtude de vantagens, como o baixo custo econômico, alta eficiência e facilidade de aplicação.

Em vários países, fatores relacionados à ação antrópica, têm sido a causa da poluição dos mananciais utilizados para o abastecimento das cidades. Com relação a este fenômeno Di Bernardo (2010) afirma que:

O uso inadequado dos recursos hídricos, em decorrência do desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, aliado a fatores relativos à urbanização desordenada e ao crescimento populacional, têm provocado de forma abrangente, a poluição dos mananciais superficiais. Esse enriquecimento artificial dos corpos de água por nutrientes em excesso, principalmente nitrogênio e fósforo, são as causas diretas da eutrofização dos ambientes aquáticos em diferentes regiões do mundo.

Os efeitos dessa degradação trazem várias implicações para o processo de tratamento de água para consumo humano, dentre os quais, enfatizamos a interação do cloro com a MON que, a depender de sua composição (presença de ácidos húmicos e fúlvicos e algas, principalmente) podem dar lugar, mediante reações paralelas, à formação de espécies químicas indesejáveis conhecidas como subprodutos da cloração (SPC). Dentre essas espécies, destacam-se os trihalometanos, constituídos pelas seguintes espécies: clorofórmio (CHCl_3), bromofórmio (CHBr_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2) e dibromoclorometano (CHBr_2).

Os THM's foram detectados em água potável pela primeira vez em 1974 nos EUA. Estudos da época trouxeram à luz evidências da existência de correlação entre água clorada, contendo THM, e alguns tipos de câncer. Estudos posteriores levaram à fixação de valores limites dos mesmos em vários países.

No Brasil, a Portaria nº 2914/2011, do Ministério da Saúde, que estabelece o padrão de potabilidade de água para consumo humano, estipulou um valor máximo permitido (VMP) de 0,1 mg/L para o THM total, devendo sua mensuração ser realizada com frequência trimestral para águas superficiais.

Atualmente, existem em torno de 50 substâncias consideradas subprodutos da cloração, todavia, em virtude de dificuldades de ordem analítica, relacionadas à quantificação dessas espécies, o presente trabalho limitou-se a comparar o desempenho dos desinfetantes, hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio, quanto ao potencial de formação de trihalometanos (PFTHM). Tendo em vista o caráter de cotejamento entre os produtos estudados, segue uma breve descrição dos mesmos.

O hipoclorito de cálcio é um derivado clorado de origem inorgânica, cuja fórmula é $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Apresenta-se em forma de grânulos, de massa molar 142,98 g/mol, contendo em torno de 65% de cloro ativo. O produto apresenta boa estabilidade, porém baixa solubilidade, ocorrendo precipitação de insolúveis em soluções de concentrações acima de 5%, tendo um tempo mínimo de dissolução de 3 minutos. Quando em solução preparada a 1% apresenta alteração de pH chegando a faixas entre 10,5 e 11,5. A figura 1 ilustra o hipoclorito de cálcio no estado sólido (granulado), forma normalmente comercializada no mercado e em solução, onde se percebe considerável quantidade de insolúveis.



Figura 1: Hipoclorito de cálcio na forma de grânulos e em solução.

Já o dicloroisocianurato de sódio é um derivado clorado de origem orgânica. Apresenta-se na forma de pó ou de grânulos brancos. Sua fórmula química é $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3$, com massa molar 256 g/mol, contendo de 60 a 65% de cloro ativo. O produto apresenta alta solubilidade e estabilidade. Quando disposto em solução não apresenta alteração de pH, que se mantém em torno de 7. De acordo com Macedo (2009) o dicloroisocianurato de sódio apresenta duas formas tautoméricas representadas pelas reações a seguir:

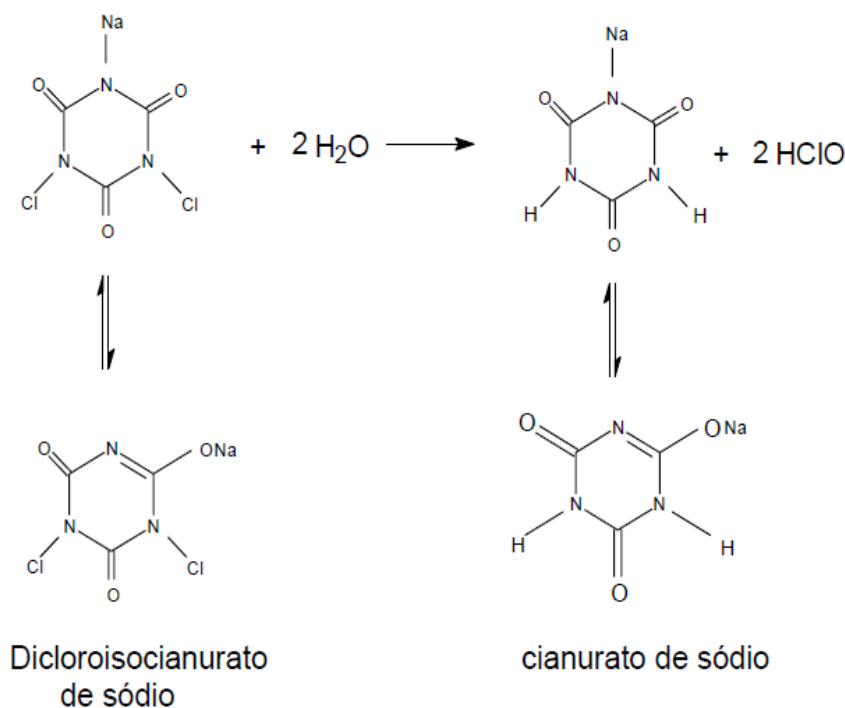


Figura 2: Dicloroisocianurato de sódio, ionização e tautomeria.

As ilustrações a seguir mostram o dicloroisocianurato de sódio, no estado sólido, na forma de grânulos, modo como é encontrado normalmente no mercado, e em solução, onde se visualiza a formação de insolúveis é praticamente inexistente.



Figura 3: Dicloroisocianurato de sódio na forma de grânulos e em solução.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho traz um estudo da comparação entre os desinfetantes, hipoclorito de cálcio e o dicloroisocianurato de sódio, quanto à formação de trihalometanos em águas de abastecimento humano.

A pesquisa foi realizada nas instalações da ETA Gavião, localizada no município de Pacatuba-CE. As análises cromatográficas foram realizadas por um laboratório contratado. As amostras utilizadas em todos os ensaios

foram coletadas na unidade de filtração, sendo compostas, para garantir a representatividade, de frações dos efluentes dos 16 filtros.

Foram realizados os seguintes ensaios ao longo da pesquisa:

- Determinação do teor de cloro ativo dos compostos clorados;
- Determinação da demanda de cloro da água;
- Determinação do potencial de formação de trihalometanos;

As coletas de amostras foram realizadas em etapas: No período entre dezembro de 2011 e março de 2012 foram realizadas as análises auxiliares (determinação do teor de cloro ativo, demanda de cloro) e análises do potencial de formação de trihalometanos.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORO ATIVO

Para determinação, pesou-se uma massa conhecida dos produtos dicloroisocianurato de sódio e hipoclorito de cálcio e dissolveu-se num volume de 1L de água deionizada até garantir-se uma solução completamente homogênea.

Utilizaram-se três alíquotas com volume de 100 mL, onde foi realizada a análise de cloro residual pelo método titulométrico utilizando DPD com indicador, repedindo o procedimento em mais duas alíquotas, obtendo-se assim, resultados em triplicata.

DETERMINAÇÃO DA DEMANDA DE CLORO

Os ensaios foram realizados de acordo com os métodos descrito no Standard Method for the Examination of Wastewater, 21^a edição. A tabela 1 lista os respectivos métodos utilizados nos ensaios realizados na análise de determinação da demanda de cloro.

Tabela 1: Métodos utilizados na análise de demanda de cloro segundo Standard Method, 21^a edição.

Ensaio	Método
Demanda de cloro	2350 B
Determinação de cloro residual livre	4500 F/DPD Titulométrico

Após a determinação de cloro ativo de cada produto utilizado na pesquisa foi realizado um ensaio de demanda de cloro como descrito abaixo, utilizando a mesma dosagem para os dois produtos.

- Preparou-se uma solução concentrada de cada desinfetante utilizado na pesquisa;
- Determinou-se a concentração em ppm da solução de cada desinfetante;
- Determinou-se a dosagem que seria aplicada na análise de demanda de cloro;
- Calcularam-se os volumes respectivos a cada dosagem estabelecida;
- Dosou-se em frascos contendo 1L de amostra;
- Realizou-se um acompanhamento, com análises de cloro residual livre (CRL) a cada 24 horas, no decorrer de sete dias.

POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

Após o estudo de demanda de cloro, determinaram-se as dosagens a serem aplicadas nos frascos de cada desinfetante, de forma a garantir um excesso de cloro residual livre entre 3 e 5 mg Cl₂/L. As amostras dosadas foram acondicionadas sob refrigeração em média a 20° C durante 7 dias. Completado o período de incubação das amostras determinaram-se os teores de cloro residual das amostras e utilizando-se desse dado, foi realizada uma dosagem de tiosulfato de sódio para bloqueio do residual de cloro encontrado.

As amostras decoloradas foram acondicionadas em *vials* de 40 mL e armazenadas em caixas de isopor com gelo de modo a garantir uma temperatura máxima de 4°C e encaminhadas por via aérea ao laboratório do SENAI/CETIND (Centro de Tecnologia Industrial Pedro Ribeiro), na Bahia, onde foram realizadas as análises de THM utilizando os métodos apresentados na tabela 2, a seguir:

Tabela 2: Métodos utilizados na análise de potencial de formação de trihalometanos.

Ensaio	Método
Potencial de Formação de Trihalometanos Determinação de trihalometanos totais	5710 B USEPA-524.2 Mod./Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC/ECD)

No decorrer da pesquisa foram realizados dois ensaios, o primeiro no mês de dezembro de 2011 e o segundo no mês de março de 2012.

RESULTADOS

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORO ATIVO

A tabela 3 apresenta do teor de cloro ativo encontrado na massa utilizada de hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio, derivados clorados utilizados no presente estudo.

Tabela 3: Determinação do teor de cloro ativo.

Produtos	Massa do produto g	Volume médio das titulações / mL	Teor de cloro ativo / %
Dicloroisocianurato de sódio	0,5003	8,8	62,35
Hipoclorito de cálcio	0,5001	8,5	60,25

DETERMINAÇÃO DA DEMANDA DE CLORO

A tabela 4 e a figura 4 retratam os resultados obtidos no ensaio de demanda de cloro, com leituras do cloro residual das amostras dosadas com solução de hipoclorito de cálcio com solução de dicloroisocianurato de sódio realizadas em intervalos de 24 horas.

Tabela 4: Demanda de cloro utilizando hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio.

Tempo entre as análises	Concentração de CRL em amostra clorada com solução de hipoclorito de cálcio (mg.L ⁻¹)	Concentração de CRL em amostra clorada com solução de dicloroisocianurato de sódio (mg.L ⁻¹)
Cloro residual antes da dosagem	Não detectado	Não detectado
Dosagem de cloro realizada	11,00	11,00
Cloro residual tempo instantâneo após a dosagem	10,33	10,27
Cloro residual 24 horas após a dosagem	4,22	4,24
Cloro residual 48 horas após a dosagem	3,01	3,99
Cloro residual 72 horas após a dosagem	2,63	3,52
Cloro residual 96 horas após a dosagem	2,21	3,25
Cloro residual 120 horas após a dosagem	1,44	2,80
Cloro residual 144 horas após a dosagem	1,08	2,33
Cloro residual 168 horas após a dosagem	0,74	2,24

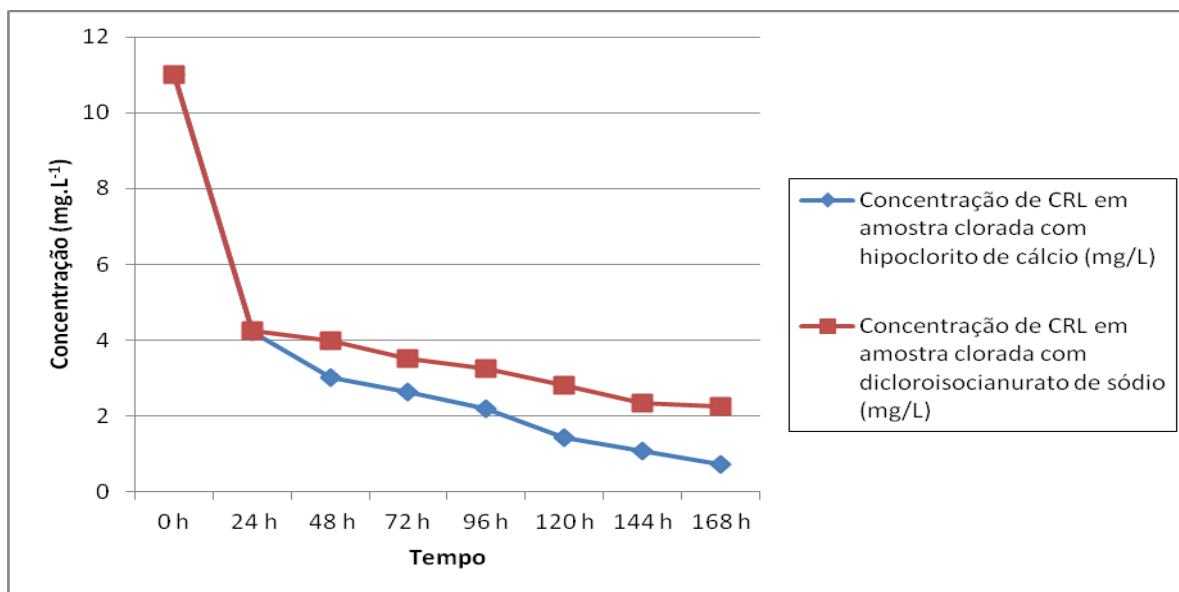


Figura 4: Demanda de cloro utilizando hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio.

Com base nos resultados apresentados na tabela 4 e figura 4 é possível constatar que, no primeiro dia, ambas as soluções exibiram uma depleção pronunciada do RCL, sendo esta causada pela oxidação da maior parte da matéria orgânica presente na amostra. A partir das 24 horas de ensaio, observou-se menor consumo.

A amostra clorada com dicloroisocianurato de sódio apresentou maior estabilidade do RCL ao longo do tempo, enquanto a amostra dosada com hipoclorito de sódio apresentou maior redução do RCL.

Ao longo do ensaio, a demanda do hipoclorito de cálcio apresentou uma perda de 93,27% da concentração inicial de cloro, enquanto o dicloroisocianurato de sódio apresentou uma perda de 79,64%.

Estes resultados revelam uma maior capacidade do dicloroisocianurato de sódio em estabilizar o RCL. Tal efeito pode ser vantajosamente aproveitado na operação dos sistemas de abastecimento, reduzindo-se o residual de cloro (e, por conseguinte, a formação de subprodutos), tanto na saída da ETA, com nos pontos da rede onde for necessária a recloração, uma vez que será possível obter residuais de cloro mais estáveis.

POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS

No sétimo dia, como determinado pela metodologia, foram retiradas alíquotas da água remanescente nos dois ensaios, para quantificação dos trihalometanos, tendo sido obtido os seguintes resultados expostos na tabela 5 e na figura 5.

Tabela 5: Potencial de formação de trihalometanos (µg/L).

Resultados (µg/L)	Amostra dosada com hipoclorito de cálcio		Amostra dosada com dicloroisocianurato de sódio	
	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio
Clorofórmio	143	444	92,6	207
Bromofórmio	3,9	17,8	2,8	17
Bromodichlorometano	62	150	50	98,6
Dibromochlorometano	41,8	104	38,5	81,7
Trihalometanos totais	251	715	184	404

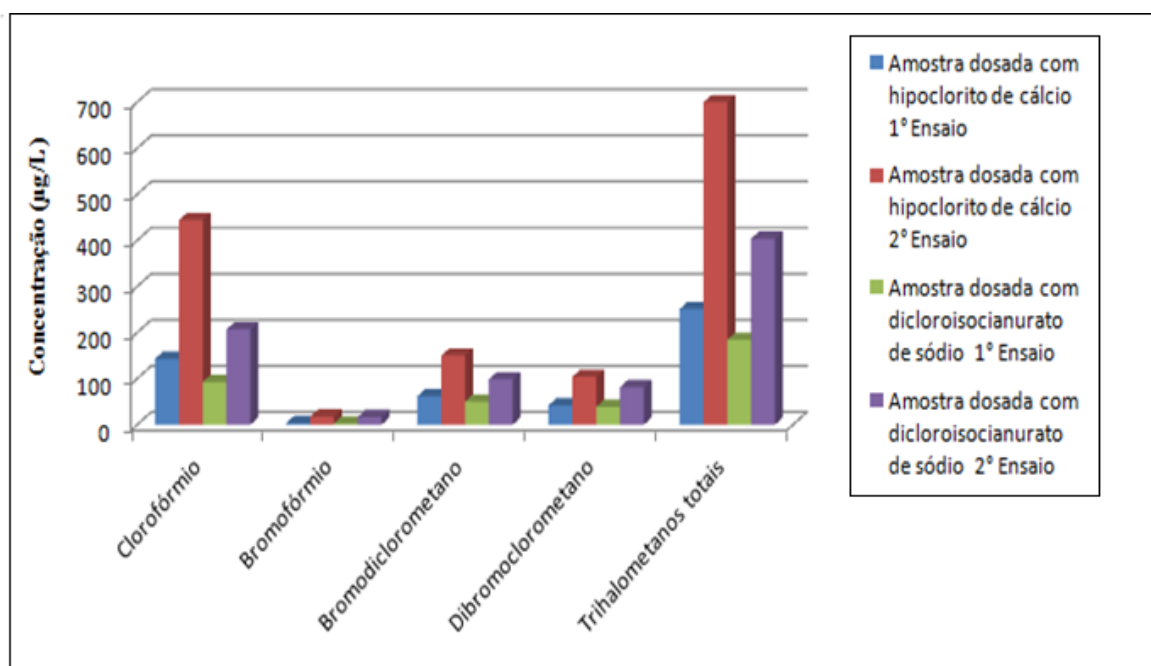


Figura 5: Potencial de formação de trihalometanos (µg/L).

A partir dos dados obtidos no 1º ensaio utilizando soluções de hipoclorito de cálcio e dicloroisocianurato de sódio na etapa de cloração, podendo-se concluir que a solução de dicloroisocianurato de sódio produz uma concentração menor em todos os quatro representantes de trihalometanos analisados e, por conseguinte, menor concentração de trihalometanos totais.

Realizando uma comparação entre os dois ensaios de amostras dosadas com dicloroisocianurato de sódio se observa uma duplicação da concentração de trihalometanos no mês de março de 2012 (2º ensaio), provavelmente relacionada à diminuição da qualidade e aumento da concentração de solutos na água bruta afluente à estação, efeito esse, ocasionado pelo período de estiagem ocorrido neste ano, somando-se os altos índices de evaporação a falta de alimentação do açude Gavião.

De acordo com a tabela 5 e a figura 5 as amostras dosadas com hipoclorito de cálcio, comparando-se os dois ensaios, nota-se um aumento de cerca de três vezes o potencial de formação de trihalometanos em relação ao 1º ensaio do estudo. Este aumento está, como nas amostras dosadas com dicloroisocianurato de sódio, associado à deterioração da qualidade da água do corpo hídrico onde ocorre a captação de água para o tratamento.

É importante ressaltar que enquanto nas amostras dosadas com dicloroisocianurato de sódio observou-se uma duplicação do PFTHM, nas amostras dosadas com hipoclorito essa proporção foi maior, demonstrando assim que o dicloroisocianurato de sódio, independente da qualidade da água, ao longo do estudo sempre formou menos trihalometanos que o hipoclorito de cálcio.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos nos permite efetuar a seguintes conclusões:

No que diz respeito à demanda de cloro, a matéria orgânica precursora é mais refratária ao dicloroisocianurato de sódio, uma vez que este exibiu menor depleção que o hipoclorito de cálcio.

A maior estabilização do RCL quando se usa o dicloroisocianurato de sódio, permite praticar menores dosagens do desinfetante, uma vez este permanece ativo por mais tempo.

Em decorrência da constatação anterior, é possível conduzir a desinfecção final na ETA, bem como as reclorações na rede, de modo a formar menos SPC, conforme foi ratificado nos ensaios de PFTHM efetuados com ambos desinfetantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. Standard method for the examination of wastewater, 21.ed, Washington: APHA/ AWWA/ WEF, 2005.
2. BRASIL. Portaria nº 2914, de 11 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil.**
3. DI BERNARDO, Luiz; MINILLO, Alessandro; DANTAS, D.B. **Floração de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade de águas e nas tecnologias de tratamento.** São Paulo: LDiBe, 2010.536 p.
4. EPA (1999b) **Disinfection profiling and benchmarking guidance manual.** US Environmental Protection Agency. Doc. EPA 815-R-99-013.
5. MACÊDO, J. A. B. **Desinfecção & Esterilização Química.** Belo Horizonte: CRQ-MG, 2009. 737 p.