

Tratamento e Disposição Final de Resíduos

RESUMO

No Brasil, a desinfecção e oxidação da água são realizadas pela adição de cloro, nas formas de gás cloro e hipoclorito de sódio. Recentes estudos demonstraram que na etapa de oxidação e desinfecção da água com o cloro ocorre a formação de trihalometanos e outros subprodutos clorados, os quais são substâncias carcinogênicas. O objetivo desse trabalho foi determinar a formação dos subprodutos clorados formados em água contendo substâncias húmicas, considerando-se o tempo da reação em função da dosagem de cloro, que foi de 7 mg L⁻¹. Os subprodutos formados foram quantificados usando-se a técnica de cromatografia gasosa, com detector de captura de elétrons. O método utilizado foi o de adição de padrão interno. Na oxidação da água com o cloro formaram-se vários subprodutos clorados, sendo o clorofórmio em maior concentração. Em nenhum intervalo de tempo a soma total de trihalometanos excedeu a concentração máxima permitida pela legislação brasileira. Os autores consideram necessário buscar-se o uso de agentes desinfetantes alternativos tais como o dióxido de cloro, ozônio e permanganato de potássio, visando uma maior segurança à saúde pública, relacionada à qualidade da água para consumo humano.

PALAVRAS-CHAVE

Subprodutos clorados, cloro, desinfecção, água.

ABSTRACT

In Brazil, the disinfection and oxidation of drinking water is usually done by the addition of chlorine in the chlorine gas and sodium hypochloride forms. Recent studies have demonstrated that disinfection and oxidation of water using chlorine can cause the formation of trihalomethane and others chlorine by-products, which are carcinogenic substances. Formation of chlorine by-products was tested considering the reaction of time with respect to the oxidant dosage of chlorine, previously determined. The chlorine by-products found were quantified using the gas chromatography with detector of electron capture technique. The method utilized was the addition of internal standard. In the water oxidation by chlorine an higher number of chlorine by-products occurred. No interval of time the total addition of trihalomethane the maximum concentration allowed by the Brazilian legislation. The authors consider necessary to search the use of disinfecting agents alternative such as the dioxide of chlorine, ozone and permanganate of potassium, aiming at higher safety of to the public health, related to the water quality for human consumption.

KEYWORDS

Chlorine by-products, chlorine, disinfection, water quality. situation, without any significant deviation compared with the methodology proposed by CETESB.

DETERMINAÇÃO DE SUBPRODUTOS CLORADOS FORMADOS DURANTE A ETAPA DA OXIDAÇÃO DA ÁGUA COM O CLORO

Sérgio Marcos Sanches

Químico pela Universidade Federal de Uberlândia, mestre em Química Analítica pela USP, doutor em Ciências da Engenharia Ambiental pela USP de São Carlos - SP
sesanches@hotmail.com

Angela Maria Magosso Takayanagui

Professora doutora do Departamento de Enfermagem Materno-Infantil e Saúde Pública da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – SP - EERP/USP
ammtakay@eerp.usp.br

Eliana Leão do Prado

Engenheira Química pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP e Mestranda da EERP/USP
leprado@ig.com.br

Susana Inés Segura — Muñoz

Professora doutora do Departamento de Enfermagem Materno-Infantil e Saúde Pública da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – SP - EERP/USP
susis@eerp.usp.br

Eny Maria Vieira

Professora doutora do Instituto de Química de São Carlos – SP – IQSC/USP
eny@iqsc.sc.usp.br

INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida humana, porém deve ser tratada quando for destinada ao consumo humano, pois é considerada como o vetor de muitas doenças (Azevedo Neto, 1987). A água deve apresentar condições físicas, químicas e biológicas adequadas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos (Di Bernardo, 1995).

No Brasil, a desinfecção da água é usualmente realizada com a adição de cloro, nas formas de gás cloro e hipoclorito de sódio (Di Bernardo, 1995). O cloro tem contribuído para o controle de doenças hídricas e das chamadas toxinfecções alimentares de origem bacteriana (Sanches et al., 2003). O seu uso como desinfetante foi aprovado pela Academia de Saúde Pública dos EUA - American Public Health (APHA), em 1886. Os principais atributos do cloro são: baixo custo, ação efetiva contra microrganismos patogênicos e a relativa segurança durante o armazenamento. Porém, estudos recentes demonstraram que a adição de cloro livre à água bruta pode trazer certos inconvenientes, como a formação de trialometanos (THM) e outros subprodutos clorados, potencialmente carcinogênicos (Sarzanini et al., 1999; Tominaga e Midio, 1999).

Os THM são compostos organoclorados formados a partir da interação do cloro residual livre com as substâncias húmicas (precursoras), resultantes da degradação de vegetais (Macêdo, 1997). A formação dos THM e subprodutos clorados é representada esquematicamente pela eq. 1.



Onde: HOCl : ácido hipocloroso
MON: Matéria orgânica natural
THM: trialometanos
SPD : subprodutos clorados.

Os THM são assim denominados por apresentarem em sua estrutura molecular um átomo de carbono, um de hidrogênio e três de halogênios. Dentre os trialometanos, quatro ganharam destaque nas águas tratadas devido à sua formação em concentrações mais significativas, segundo Tominaga e Midio (1999): clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3).

O clorofórmio é o produto majoritário na oxidação da água com o cloro. Em 1976, o Instituto Nacional do Câncer dos EUA publicou resultados de um estudo de laboratório que demonstra que o clorofórmio em concentrações maiores que as normalmente encontradas na água para o consumo humano, pode causar câncer em ratos e camundongos. Em seguida o órgão regulador de alimentos e fármacos dos EUA, a Food and Drug Administration (FDA) proibiu o uso do clorofórmio como aditivo na preparação de alimentos e remédios.

Em 1978 mesmo sem que houvesse provas dos efeitos maléficos à saúde humana, a Agência de Proteção Ambiental norte-americana propôs uma emenda para a legislação sobre água potável daquele país, o National Interim Primary Drinking Water Regulations – Regulamentos para Água Potável, que estabelecia pela primeira vez que o nível máximo de THM fosse de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Macêdo, 1997). Em 1982 o limite máximo de trialometanos nos EUA foi reduzido de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para $80 \mu\text{g L}^{-1}$. Outros países seguiram os EUA em relação à legislação, sendo atualmente adotados os limites de $35 \mu\text{g L}^{-1}$ no Canadá, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ na Holanda, $25 \mu\text{g L}^{-1}$ na Alemanha e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ na França.

No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria GM n. 36/1990, do

Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido seria de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Este valor, adotado a partir da legislação norte-americana, passou a vigorar em 23 de Janeiro de 1992 e é mantido pela Portaria n. 518/2004, também do Ministério da Saúde (Brasil, 2004).

De acordo com Di Bernardo (1995), os principais fatores que influenciam na formação de subprodutos da desinfecção da água são: pH, tempo de contato, temperatura, natureza e concentração da matéria orgânica natural, dosagem do cloro aplicado e cloro residual livre. Os trialometanos são formados na estação de tratamento de água pela reação do cloro aplicado para fins de desinfecção com certos compostos orgânicos precursores presentes na água bruta (Graun, 1993).

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo determinar e quantificar os subprodutos formados durante a etapa de oxidação da água com o cloro.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de turfa utilizadas neste trabalho foram coletadas em uma turfeira às margens do Rio Mogi-Guaçu, no Km 40 da rodovia SP-255, no município de Luís Antônio-SP. Foram coletadas a uma profundidade de 45 cm, por intermédio de um amostrador Hiller, armazenadas em sacos de polietileno e conduzidas ao laboratório, onde foram secadas ao ar livre, trituradas em um equipamento tipo mandíbula e peneiradas em malha de 2 mm para posterior extração das substâncias húmicas.

EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (SH)

Para a extração das SH foi utilizado o método sugerido por Rosa et al. (2003), os parâmetros utilizados foram os seguintes: extração em solução 0,5 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio (KOH); tempo de agitação de 4 horas; razão turfa/extrator 1:20 (m/v); temperatura ambiente; decantação por 48 horas. Depois da decantação, o sobrenadante foi coletado e acondicionado em embalagens preparadas com papel celofane.

Essas embalagens foram colocadas em solução de HCl 1%, para redução do pH. As embalagens permaneceram nesse banho por 3 dias, com troca da solução 3 vezes ao dia. As amostras passaram pelo processo de diálise para a retirada do excesso de sais. Para a eliminação dos íons cloretos as embalagens foram colocadas em um recipiente e cobertas com água não clorada. O fluxo de entrada e saída da água foi controlado. Este processo foi realizado por 15 dias, até teste negativo de cloretos com nitrato de prata (AgNO₃). Após esta etapa as SH foram armazenadas em frascos de plástico e acondicionadas no freezer.

CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE COR EM RELAÇÃO AO PH

Para a realização das curvas de calibração foi utilizado um espectrofotômetro (Mod DR/4000 U – HACH). Estas curvas foram feitas utilizando-se as SH. Os valores da cor foram obtidos por meio de uma curva padrão seguindo-se o procedimento descrito na APH (1998) e que está apresentado a seguir:

- Dissolveu-se 1,246 g de cloreto de platina de potássio, K₂PtCl₆ (equivalente para 500 mg de potássio metálico) e 1,00g de cloreto de cobalto cristalizado, COCl₂ · 6H₂O (equivalente a 250 mg de cobalto metálico) em água destilada com 100 mL de HCl concentrado e diluiu-se para 1000 mL com água destilada. Esta solução padrão possui cor de 500 unidades.

- Determinou-se no espectrofotômetro o comprimento de onda no qual ocorria a maior absorção. Observou-se o pico com maior intensidade no comprimento de onda de 455 nm.

- Utilizando-se essa solução padrão, foram realizadas diluições sucessivas e com os valores da absorbância plotou-se a curva padrão. A partir da curva padrão

de cor, foi constituída a curva para as SH no pH 6,5, através do mesmo procedimento de diluições sucessivas. Esta faixa de pH foi selecionada por envolver todos os ensaios que foram realizados no equipamento de reatores estáticos jarrest. Para a correção do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH 1%. A Fig.1 apresenta a curva de calibração para a cor da água em função da absorbância.

PREPARO DA ÁGUA DE ESTUDO UTILIZADA NOS ENSAIOS DE DEMANDA

Para o presente estudo utilizou-se água não clorada coletada em um poço artesiano do Campus da USP de São Carlos. Adicionou-se à água não clorada o extrato de substância húmica filtrada em papel filtro 0,45 µm, e a cor da água foi determinada comparando-se com uma curva de calibração de cor (uH) apresentada na Fig.1 A leitura da cor da água de estudo foi realizada no espectrofotômetro, obtendo-se cor aparente em torno de 100 unidade de Hazen (uH).

ENSAIOS DE OXIDAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS SUBPRODUTOS CLORADOS

Após determinada a demanda de cloro, partiu-se para a realização dos ensaios de oxidação de uma amostra de água de cor aparente de 100 (uH). Os ensaios de oxidação foram realizados em frascos de vidro âmbar de 1L de capacidade. Durante os ensaios, os frascos foram mantidos fechados e colocados em banho termostático à temperatura de 25°C.

Foram coletados alíquotas de 10 mL das amostras de cada frasco, nos tempos de 4, 8, 16, 24, 36, 48, 72 e 96h. A cada amostra foi adicionado ácido ascórbico com a finalidade de inibir a reação. Posteriormente, em cada alíquota, foi adicionado um padrão interno

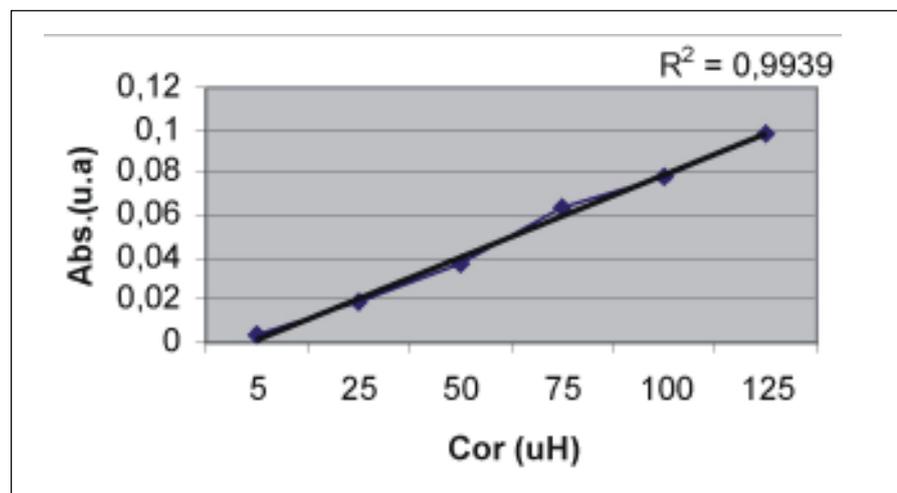


Figura 1: Curva de calibração de cor das substâncias húmicas.

(diclorometano) e os subprodutos clorados foram extraídos com a adição de 5 mL de metoxi-terc-butano (MTBE).

Separou-se a fase orgânica, e adicionou-se a esta fase o agente secante, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). As amostras foram armazenadas em frascos próprios e conservadas a uma temperatura de 4°C, para análises posteriores. A fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (CG - Mod 3600CX/ VARIAN), com detector de captura de elétrons (DCE), coluna J&W-DB-1, 30 m x 0,32 mm ID e filme de espessura de 5 mm.

As condições utilizadas foram: fluxo do gás de arraste N_2 de 3,6 mL min^{-1} ; as temperaturas do injetor e detector foram respectivamente de 160 e 290°C; O aquecimento do forno foi realizado da seguinte forma: aquecimento inicial de 40°C por 1 min, rampa de aquecimento até 125°C, numa razão de 5°C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 min; depois aqueceu-se até 150°C numa taxa de 35°C. Foram utilizados padrões mistos 551 A e B (Marca Supelco) para construção da curva de calibração, que foi construída com 5 pontos, cujas concentrações foram 25; 50; 75; 100 e 125 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Fig. 2 encontra-se apresentado o cromatograma do ponto 3 da curva, onde todos os compostos, apresentam 75 mg L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SUBPRODUTOS FORMADOS DURANTE A OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Os resultados encontrados quanto aos subprodutos formados durante a etapa de oxidação da água com o oxidante cloro, encontra-se apresentado na Fig. 3.

Analisando-se a Fig. 3, observa-se que em nenhum intervalo de tempo a soma total de THM excedeu a concentração máxima permitida no Brasil que é de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Sanches, 2003; Macêdo, 1997). Durante as primeiras oito horas de ensaio ocorre uma pequena formação dos subprodutos clorados, aumentando com o tempo de reação, isto ocorre devido ao oxidante reagir primeiramente com os compostos inorgânicos tais como ferro, manganês e

alumínio. Após esta fase da reação, o oxidante passa a reagir com a matéria orgânica; devido a esse fato, em intervalos de tempo maiores, ocorre uma maior formação de THM.

Os subprodutos formados foram, então: clorofórmio, bromodiclorometano, dicloroacetonitrila, não sendo detectados a tricloroacetonitrila, 1,1-diclorometano, dibromoacetonitrila e bromofórmio. O clorofórmio foi o produto majoritário como pode ser

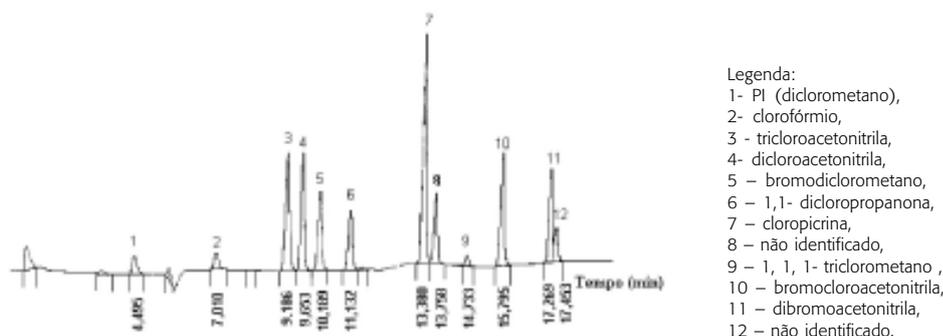


Figura 2 – Cromatograma da curva de calibração com 75 mg L^{-1} .

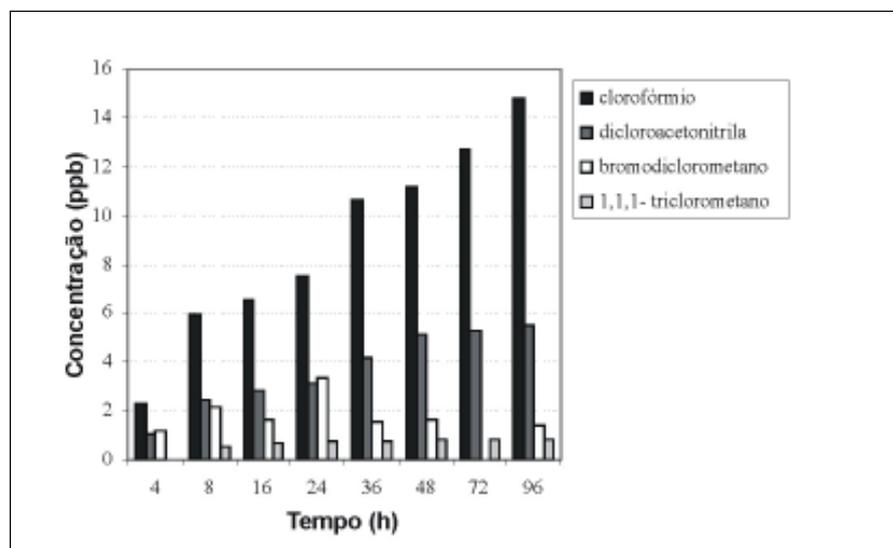


Figura 3 – Concentração dos subprodutos clorados formados em função do tempo de contato.

observado pelos resultados apresentados na Fig. 3. Esses achados corroboram com os dados relatados por Santos (1988).

Segundo esse mesmo autor, três possíveis caminhos despontam para o controle desses subprodutos da desinfecção pelo cloro: a utilização de outros agentes desinfetantes alternativos que não produzam THM; a remoção dos compostos precursores antes de sua reação com o cloro para impedir a formação de THM; e, a remoção dos THM após a sua formação.

Dentre os agentes desinfetantes alternativos, têm sido utilizados na Europa ozônio, dióxido de cloro e peroxônios; porém, deve-se levar em conta que qualquer que seja o desinfetante alternativo, deve-se garantir que seja efetivo na inativação de bactérias, vírus e protozoários, entre outros organismos patogênicos e que não produza qualquer composto secundário que cause risco à saúde humana, entre outros (Sanches et al., 2003).

A reação para a formação dos THM não é instantânea. Estes compostos podem aparecer na água em menos de uma hora, mas às vezes surgem após dias. Isto ocorre porque vários fatores influem simultaneamente na velocidade, não sendo possível prever o tempo da reação em função da complexidade das reações e da mistura de estruturas desconhecidas. Segundo Santos (1998) quanto maior for o tempo de reação maior será a probabilidade de formação de trihalometanos. De acordo com Johnson e Jensen (1983), a formação do clorofórmio deve-se à reação halofórmica, onde o ataque ocorre no grupo carboxílico.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O produto formado em maior concentração foi o clorofórmio, uma vez que, com o aumento do tempo de reação, ocorre um aumento da concentração de clorofórmio. Em nenhum tempo da reação, a concentração máxima de trihalometanos excedeu a legislação vigente no Brasil. Este trabalho reforça a recomendação para o uso de agentes desinfetantes alternativos, tais como o dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, entre outros a fim de minimizar a formação de subprodutos clorados, visando uma maior segurança à saúde pública, relação à distribuição de água para consumo humano.

BIBLIOGRAFIA

- AZEVEDO NETTO, J. M. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. São Paulo: Cetesb, 3.ed., 1987. 317p.
- GRAUN, G. F. *Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks*. Washington (DC): ILSI Press; 1993. Epidemiology studies of water disinfectants and disinfection by-products, p. 277-301.
- JOHNSON, J. D.; JENSEN, J. P. THM and toxicity formation – routes, rates and precursors. In: AWWA–**Seminary proceedings**—strategies for the control of trihalomethanes. Las Vegas: American Waters Works Association – AWWA, 1983, p.1-21, 1983.
- MACÊDO, J. A. B. *Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento público e de indústria de alimentos*. 1997. Tese (Doutorado) - Ciências e Tecnologia de Alimentos Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1970.
- BRASIL. Portaria n. 36 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre normas e padrão de potabilidade da

água destinada ao consumo humano, a serem observadas em todo território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de Janeiro de 1990. Disponível em: <http://www.sabesp.com.br/legislacao/PDF/PMS36GM.pdf>. Acesso em: 31 mai. 2006.

BRASIL. Portaria n. 518 do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de Março de 2004.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C., FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 472-6, 2000.

SANCHES, S. M., SILVA, C.H. T. P., VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. *Química Nova na Escola*, n. 17, p. 6-12, 2003.

SANTOS, C. L. *O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público*. 1988. Dissertação (Mestrado) - Saúde Pública – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1988.

SARZANINI, C.; BRUZZONITI, M.C.; MENTASI, E. Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatographic. *Journal of chromatography A*. v. 850, p. 197, 1999.

Standards Methods for the examination of water and wastewater (1998). 20 ed. New York, APHA, AWWA, AWWPCF. CD ROM.

Symons (1981). Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 289p.

TOMINAGA, M. Y.; MÍDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*, v. 33, n. 4, p. 1-13, 1998.