

Agentes Desinfetantes

Alternativos para o Tratamento de ÁGUA

Sérgio M. Sanches, Carlos Henrique Tomich de Paula da Silva e Eny Maria Vieira

A água destinada ao consumo humano deve preencher condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos. No Brasil, a desinfecção da água para consumo é usualmente realizada com a adição de cloro, nas formas de gás cloro e hipoclorito de sódio. Estudos recentes demonstraram que a desinfecção da água com cloro pode trazer certos inconvenientes, como a formação de trihalometanos, que são substâncias cancerígenas. Neste artigo, discute-se o uso de agentes desinfetantes alternativos para tentar minimizar a formação de trihalometanos.

► trihalometanos, desinfecção da água, agentes desinfetantes alternativos ◀

Recebido em 19/8/02, aceito em 27/3/03

8

É fato notório, reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que o fornecimento de água em quantidade suficiente e de boa qualidade é uma das medidas prioritárias para a saúde de uma comunidade. O homem necessita de água de qualidade adequada e em quantidade suficiente para as várias atividades que desenvolve; não só para atender às suas necessidades físicas, mas também para o seu desenvolvimento econômico.

A água destinada ao consumo humano deve preencher condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos, o que se consegue através dos processos usados em estações de tratamento. É necessário realizar o controle da qualidade da água para que se possa assegurar a saúde da população, pois a água é considerada como um veículo de muitas doenças. É importante lembrar que são muitos os prejuízos econômicos que podem advir da má qualidade da água de consumo. O controle da qualidade é uma atividade de caráter dinâmico e que deve ser exercida, tanto no meio urbano quanto

no rural. Em outras palavras, o controle de qualidade da água deve ser considerado em todas as etapas do serviço de abastecimento, desde o manancial, a captação, o recalque, a adução, o tratamento e a distribuição, terminando na torneira.

A desinfecção da água é um processo em que se utiliza um agente, químico ou não, e no qual se tem por objetivo a eliminação de microrganismos patogênicos presentes na mesma, incluindo bactérias, protozoários e vírus, além de algas. No Brasil, a desinfecção da água para o consumo humano é usualmente realizada com a adição de cloro ativo nas formas de gás cloro e hipoclorito de sódio, apresentando como vantagens o baixo custo e o fácil manuseio.

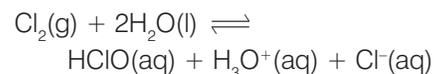
Utilização do cloro

A desinfecção pode ser o principal ou único objetivo da cloração quando a água a ser tratada não recebeu qualquer forma de poluição. No entanto, no

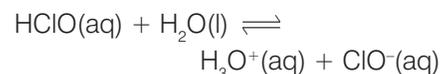
caso de águas de qualidade inferior, como o são as poluídas, a cloração pode ser empregada com um objetivo adicional, aproveitando a ação oxidante do cloro.

Na água, o cloro age de duas formas principais: a) como desinfetante, destruindo ou inativando os microrganismos patogênicos, algas e bactérias de vida livre; e b) como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos presentes.

Quando o cloro é adicionado a uma água isenta de impurezas, ocorre a seguinte reação:



Dependendo do pH da água, o ácido hipocloroso (HClO) se ioniza, formando o íon hipoclorito (ClO⁻), segundo a reação a seguir:



Estudos realizados demonstraram que, para valores de pH superiores a 6, a quantidade de HClO é menor e a

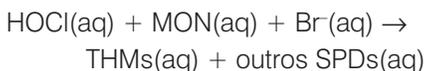
A água destinada ao consumo humano deve preencher condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos, o que se consegue através dos processos de uma estação de tratamento

A seção "Atualidades em Química" procura apresentar assuntos que mostrem como a Química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária revisão de conceitos. Neste número a seção apresenta dois artigos

do íon ClO^- é maior. O pH das águas naturais encontra-se normalmente na faixa em que há presença tanto do ácido hipocloroso quanto do íon hipoclorito. Por exemplo, para um pH igual a 8, tem-se cerca de 22% de HClO e 78% de ClO^- . Ambos os compostos possuem ação desinfetante e oxidante; porém, o ácido hipocloroso é mais eficiente do que o íon hipoclorito na destruição dos microrganismos em geral.

O íon ClO^- também pode estar em equilíbrio com os íons H_3O^+ (o que depende do pH) e, portanto, uma parcela do cloro disponível tende a reagir com a água para formar o ácido hipocloroso, o íon hipoclorito e o ácido clorídrico. Os íons hidrônio formados reagem com as hidroxilas presentes na água, influenciando dessa forma no pH, o qual, por sua vez, altera a ionização do ácido hipocloroso.

A cloração de águas contendo matéria orgânica natural (MON) favorece a formação de trihalometanos (THMs) e outros subprodutos da desinfecção (SPDs). Levando-se em conta a possível presença de íons brometo na água em tratamento, a reação de formação de THMs pode ser assim representada:



Alguns trihalometanos, tais como o clorofórmio, têm sido identificados como substâncias cancerígenas, segundo dados do Instituto Nacional de Câncer dos EUA. De acordo com as normas e o padrão de potabilidade da água para o consumo humano vigentes no Brasil, a concentração máxima permitida de trihalometanos é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os trihalometanos são assim denominados por apresentarem em sua estrutura molecular um átomo de carbono, um de hidrogênio e três de halogênios. Dentre os trihalometanos, quatro ganharam destaque nas águas tratadas, devido à sua ocorrência em concentrações mais significativas: clorofórmio (CHCl_3), diclorobromometano

(CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3). O trihalometano que se apresenta em maiores concentrações é o clorofórmio, mas existem exceções. Quando o teor de brometos na água do manancial é considerável, eles são oxidados pelo hipoclorito a hipobromitos, e ainda há a reação deste último com os precursores para formar os trihalometanos bromados. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos principais trihalometanos formados durante o

tratamento de água de abastecimento público.

Tratamento de água para remoção dos THMs

Os processos mais utilizados para a remoção dos THMs são a aeração e o uso do carvão ativo em pó. O processo de aeração, entretanto, não é eficaz na retirada dos precursores. Por serem voláteis, os THMs tendem a evaporar-se quando a água clorada é armazenada por algum tempo. Se a água é armazenada a temperatura ambiente em recipientes abertos, por exemplo por um período de três dias, ocorre a volatilização completa dos trihalometanos. A ressalva que se faz a este processo é em relação ao seu caráter prático, que deixa muito a desejar, pois favorece a recontaminação da água. Além disso, o uso de aeradores é descartado, em função do custo e da manutenção dos equipamentos necessários para uma aeração mecânica.

Na remoção dos trihalometanos através de carvão ativo em pó, observou-se que a eficiência varia de pobre

A cloração de águas contendo matéria orgânica favorece a formação de trihalometanos (THMs), assim denominados por apresentarem em sua estrutura molecular um átomo de carbono, um de hidrogênio e três de halogênios. Alguns THMs, tais como o clorofórmio, têm sido identificados como substâncias cancerígenas

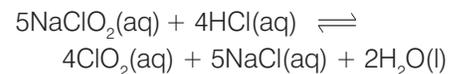
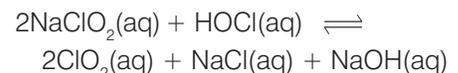
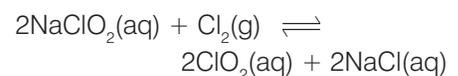
a muito boa, dependendo da fração de matéria orgânica natural existente na água. Uma segunda estratégia no controle de trihalometanos é a remoção dos compostos precursores (matéria orgânica) antes de sua reação com o cloro, impedindo assim a formação de trihalometanos.

Uso de desinfetantes alternativos

Atualmente, tem havido um crescente interesse pelo uso de desinfetantes alternativos que minimizam a formação de trihalometanos. Entre eles estão o ozônio (O_3), o permanganato de potássio (KMnO_4) e o dióxido de cloro (ClO_2), entre outros.

Dióxido de cloro

A primeira aplicação de dióxido de cloro como desinfetante e oxidante ocorreu em 1944, na estação de tratamento de água da cidade de Cataratas do Niágara (EUA). A aplicação do dióxido de cloro para o tratamento de água de abastecimento tornou-se possível devido à disponibilidade comercial do clorito de sódio, a partir do qual todo o dióxido de cloro para tratamento de água normalmente é produzido. Em estações de tratamento, o dióxido de cloro é gerado a partir de soluções de clorito de sódio (NaClO_2), segundo as reações a seguir:



Pode ocorrer a formação do íon clorato (ClO_3^-) como subproduto indesejável, através da seguinte reação de competição:

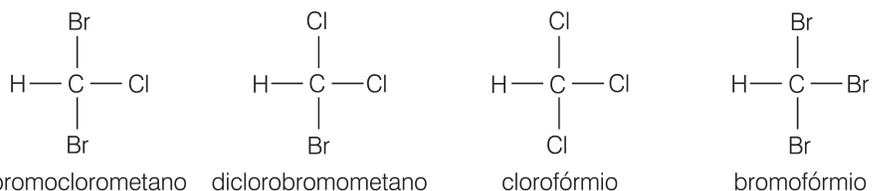
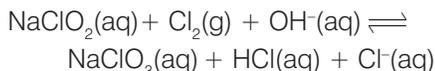


Figura 1: Fórmulas estruturais dos quatro trihalometanos que ocorrem em concentrações mais significativas nas águas tratadas.



Há, portanto, dois métodos comercialmente disponíveis para a geração de dióxido de cloro a partir do cloro e clorito de sódio: o sistema cloro aquoso/clorito de sódio e o sistema cloro gasoso/clorito de sódio.

O uso do dióxido de cloro é restrito, em função dos problemas de estocagem e manuseio e por exigir capacitação técnica para sua utilização, em decorrência de seu efeito explosivo, o que leva à sua produção no próprio local de uso. Estudos realizados demonstraram que o dióxido de cloro apresenta vantagens quando comparado aos demais compostos clorados. Ele possui maior estabilidade em soluções aquosas, hidrolisa compostos fenólicos (diminuindo a possibilidade de sabores e odores) e reage em menor intensidade com a matéria orgânica, apesar de ser cerca de 2,5 vezes mais oxidante do que o gás cloro.

O dióxido de cloro é um desinfetante eficiente e, com baixos valores de tempo de contato, é efetivo para o controle de sabor e odor e para a oxidação de ferro e manganês, não sendo exercida demanda adicional desse composto se a água bruta contiver amônia. O dióxido de cloro não produz quantidades significativas de subprodutos da desinfecção (ácidos haloacéticos, halocetonas e haloaldeídos), exceto a formação de íons clorito e clorato em determinadas faixas de pH, pois cerca de 50% a 70% do dióxido de cloro consumido é reduzido a clorito.

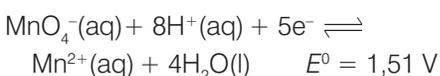
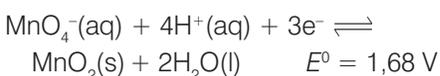
As principais desvantagens de sua utilização são:

- a desinfecção com dióxido de cloro produz subprodutos, como cloritos e cloratos, cujos padrões de potabilidade brasileiros são $0,2 \text{ mg L}^{-1}$;
- altos custos são associados ao monitoramento de cloritos e cloratos;
- a luz solar decompõe o dióxido de cloro;
- pode produzir odores repulsivos em alguns sistemas.

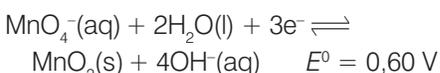
Permanganato de potássio

O permanganato de potássio é um oxidante eficiente para o controle de sabor e odor da água de consumo e

para a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, principalmente de Fe e Mn, especialmente quando esses metais encontram-se complexados com a matéria orgânica natural. Ele também é utilizado no controle de algas em decantadores. O permanganato de potássio é altamente reativo sob condições encontradas nas estações de tratamento de água. Em condições ácidas, suas reações parciais são (potenciais padrões x EPH):



Em condições alcalinas, a reação parcial é:



As taxas de reação de oxidação dos constituintes encontrados em águas naturais são relativamente rápidas e dependem da temperatura, do pH e da dosagem.

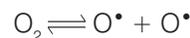
Este reagente pode inativar várias bactérias e vírus; entretanto, não é empregado como desinfetante primário ou secundário quando aplicado em doses comumente utilizadas em tratamento de água. Altas doses têm elevados custos; além disso, resíduos de KMnO_4 deixam a água rosada. Não há estudos sobre a formação de subprodutos com esse método de tratamento.

Ozônio

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no tratamento de água em 1893, na Holanda, não tendo sido muito utilizado no Brasil. O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, apresenta odor peculiar e irritante, é muito volátil e pouco solúvel em água, sendo pouco estável. O ozônio é um potente oxidante, capaz de oxidar compostos orgânicos

e inorgânicos na água, os quais exercerão uma demanda do oxidante antes de ocorrer a desinfecção. Por se tratar de um gás instável, a sua produção tem de ser feita no próprio local de aplicação. A técnica mais comumente empregada na geração de ozônio é a descarga em plasma frio ou descarga corona, na qual o ozônio é formado pela decomposição do oxigênio molecular e posterior combinação de um átomo de oxigênio

radicalar com uma molécula de oxigênio, como apresentam as reações a seguir:



O ozônio decompõe-se na água, espontaneamente, por meio de mecanismos complexos que envolvem a geração de radicais livres hidroxilas ($^\bullet\text{OH}$). Os dois mecanismos de reação do ozônio na água são:

- oxidação direta dos compostos pelo ozônio, em valores de pH neutros ou ácidos;
- oxidação dos compostos pelos radicais livres hidroxilas produzidos durante a decomposição do ozônio, em valores de pH básicos.

O ozônio se decompõe com rapidez, principalmente em temperaturas relativamente elevadas. Na sua aplicação, perde-se cerca de 10% por volatilização. As principais vantagens do uso do ozônio são:

- reduz sabor, odor e cor;
- é um poderoso oxidante, com atuação rápida sobre a matéria orgânica;
- tem ação rápida sobre bactérias;
- não apresenta riscos à saúde humana em casos de doses excessivas, já que o seu tempo de meia-vida é de apenas alguns minutos;
- destrói fenóis, detergentes e pigmentos;
- tem rápida ação desinfetante, sendo suficiente um tempo de contato de 5 a 10 minutos;

O dióxido de cloro apresenta vantagens quando comparado aos demais compostos clorados. Ele possui maior estabilidade em soluções aquosas, hidrolisa compostos fenólicos (diminuindo a possibilidade de sabores e odores) e reage em menor intensidade com a matéria orgânica

- seu uso pode ser combinado com a pós-cloração para eliminar problemas organolépticos decorrentes da existência de material orgânico produtor de gosto e odor.

Como empecilhos ao uso mais intenso do ozônio, principalmente no Brasil, citam-se:

- é um gás venenoso, de odor irritante, sem cor perceptível, tendo como concentração máxima permissível na atmosfera $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, necessitando de mão-de-obra especializada para sua manipulação;

- não existem técnicas analíticas suficientemente específicas ou sensíveis para o controle de seus resíduos de forma imediata e eficiente após sua aplicação;

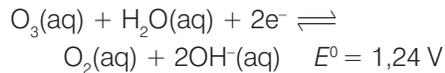
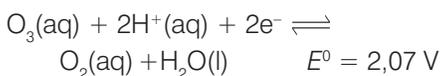
- os custos operacionais, nos quais estão incluídos energia elétrica, instalação e operação, são altos, em torno de 10 a 15 vezes os do uso de cloro.

Ozônio/peróxido de hidrogênio

No processo ozônio/peróxido de hidrogênio, há um acréscimo na concentração de $\cdot\text{OH}$ em relação ao processo de ozonização, aumentando o potencial de oxidação e desinfecção. Nesse processo, a eficiência de oxidação é aumentada pela conversão de moléculas de ozônio em radicais hidroxila e pelo aprimoramento de transferência do ozônio da fase gasosa para a líquida, aumentando as taxas da reação em geral.

Ambas as reações do ozônio ocorrerão e competirão pelo substrato. Portanto, a principal diferença é que a ozonização depende em alto grau da oxidação direta da matéria orgânica pelo ozônio, enquanto o peroxônio depende principalmente da oxidação do radical hidroxila.

Os potenciais de redução do ozônio e dos radicais hidroxilas são apresentados nas reações a seguir (potenciais padrões x EPH):



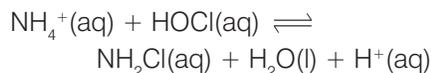
O valor do tempo de contato para o processo com peroxônio não pode ser medido, apesar do alto poder desinfetante, pois não se tem certeza da geração de resíduo na rede.

Cloraminas

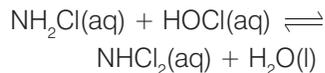
Uma outra classe de desinfetantes alternativos é a das cloraminas, obtidas a partir da reação do cloro residual com a amônia. Podem-se formar três tipos de

cloraminas, a partir das reações sequenciais ilustradas a seguir.

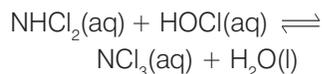
Monocloramina:



Dicloramina:



Tricloramina:



A formação dos três tipos de cloraminas é dependente da relação cloro/nitrogênio, do pH, da temperatura e do tempo de reação, sendo que a diminuição do pH e o aumento da relação cloro/nitrogênio favorece a formação de produtos mais clorados. Em pH 8,5, a monocloramina encontra-se em maior quantidade. Em pH 4,4, virtualmente toda cloramina se encontra na forma de tricloramina, cuja presença é responsável, em parte, pelo odor e gosto desagradáveis na água. Na faixa de pH 4,5 a 9,0, monocloramina e dicloramina coexistem em proporções variadas. Por exemplo, entre pH 4,5 e 5,5, existe quase que somente dicloramina. Essas quantidades de mono, di e tricloramina são relevantes, já que apresentam entre si diferente poder de desinfecção: a dicloramina tem maior efeito bactericida, seguida da monocloramina; a tricloramina apresenta

praticamente nenhum efeito desinfetante.

Para a aplicação das cloraminas como desinfetantes primários em uma estação de tratamento de água, o amônio e o cloro são adicionados à água simultaneamente ou em sucessões próximas.

As cloraminas são uma boa escolha como desinfetantes secundários, devido às seguintes vantagens:

- são menos reativas com a matéria orgânica do que o cloro, minimizando a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos;
- são de fácil obtenção e baixo custo;
- minimizam o surgimento de problemas de gosto e odor.

Algumas das suas desvantagens são:

- têm menor poder de desinfecção que o cloro, o ozônio e o dióxido de cloro, e o tempo de contato para controle bacteriológico deve ser muito longo;
- não oxidam ferro, manganês e sulfeto;
- devem ser produzidas *in situ*.

Conclusões

Qualquer que seja o desinfetante alternativo, deve-se garantir que:

- a) seja efetivo na inativação de bactérias, vírus e protozoários, entre outros organismos patogênicos;
- b) sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos simples, tendo em vista o grau de desenvolvimento socioeconômico da comunidade;
- c) não produza qualquer composto secundário que cause risco à saúde pública;
- d) apresente atributos similares ao do cloro, tais como fornecer resíduos persistentes na água;
- e) tenha sua concentração facilmente medida, não acarrete sabor e odor, e seja disponível no mercado a custos razoáveis.

No Brasil, não se tem feito uso de agentes desinfetantes alternativos tais como ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peroxônios, sendo que estes vêm sendo utilizados somente em universidades, para fins de pesquisa.

As cloraminas são uma boa escolha como desinfetantes secundários, pois são menos reativas com a matéria orgânica do que o cloro (minimizando a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos), são de fácil obtenção e baixo custo, e minimizam o surgimento de problemas de gosto e odor

Não tem havido investimento em desinfetantes alternativos ao uso do cloro, por este apresentar o mais baixo custo, mantendo ainda alguma eficiência. A utilização de tal agente aumenta os riscos à saúde pública, principalmente quando a água apresenta uma coloração muito escura, o que geralmente é devido a uma grande quantidade de matéria orgânica (substâncias húmicas). O controle tem sido realizado principalmente através de dosagem da quantidade de trihalometanos formados na água.

Em países desenvolvidos, tais como França, Alemanha e Estados Unidos, tais agentes alternativos já vêm sendo empregados no tratamento de água pública. Futuramente, os desin-

fetantes não clorados deverão ser crescentemente utilizados, de forma combinada e até substitutiva ao cloro, de acordo com o desenvolvimento socioeconômico da comunidade e com os custos envolvidos no tratamento de água.

Sérgio M. Sanches (smsanches@iqsc.sc.usp.br), químico, formado pela Universidade Federal de Uberlândia, mestre em Química Analítica pela USP, é aluno de doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental, na USP, em São Carlos - SP. **Carlos Henrique Tomich de Paula da Silva** (tomich@if.sc.usp.br), químico pela Unicamp, mestre pelo Instituto Militar de Engenharia, doutor pela USP, faz atualmente pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos da USP. **Eny Maria Vieira** (eny@iqsc.sc.usp.br), química formada pela Universidade de Alfenas, mestre e doutora em Química Analítica pela USP, é docente do Instituto de Química de São Carlos da USP.

Para saber mais

DANIEL, L.A. *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: RIMA, ABES-PROSAB, 2001. p. 27.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1993. v. 2.

DI BERNARDO, L. *Algas e suas influências na qualidade de águas e nas tecnologias de tratamento*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

MACÊDO, J.A.B. *Determinação de trihalometanos em águas de abastecimento público e de indústria de alimentos*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa (tese de doutorado), 1997.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. Washington, 1999.

Abstract: *Alternative Disinfectants for Drinking Water Treatment* – Water for human consumption must meet minimum requirements in order to be ingested or used for hygienic purposes. In Brazil the disinfection of drinking water is usually done by the addition of chlorine, in the forms of chlorine gas and sodium hypochlorite. Recent studies demonstrated that the disinfection of water with chlorine can bring certain inconveniences, as the formation of trihalomethanes, which are carcinogenic substances. In this paper, the use of alternative disinfectants is discussed in order to minimize the formation of trihalomethanes.

Keywords: trihalomethanes, water disinfection, alternative disinfectants

Elemento 110: Darmstádtio?



A descoberta do elemento 110 (vide *Química Nova na Escola*, n. 5, p. 12, 1997) foi confirmada por um grupo de trabalho conjunto da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) e da IUPAP (União Internacional de Física Pura e Aplicada), em 2001 (vide *Química Nova na Escola*, n. 14, p. 45, 2001). Agora os descobridores do elemento, pesquisadores do GSI - Centro de Pesquisas sobre Íons Pesados, em Darmstadt, Alemanha, propuseram nome e símbolo para esse elemento: darmstádtio e Ds. Esta proposta está de acordo com a tradição de elementos serem nomeados com base no nome do local em que foram descobertos. A aceitação dessa proposta está sendo recomendada ao Conselho da IUPAC pela sua Divisão de Química Inorgânica. O conselho deverá analisar a proposta durante a 42ª Assembléia Geral da IUPAC, prevista para ocorrer de 9 a 17 de agosto de 2003, em Ottawa, Canadá.

Para mais informações, vide: http://www.iupac.org/publications/ci/2003/2503/pr1_corish.html.

Revista Enseñanza de las Ciencias



Publicada desde 1983, a revista *Enseñanza de las Ciencias* (<http://blues.uab.es/rev-ens-ciencias>) é ponto de referência entre os profissionais do campo do ensino de Matemática e das Ciências Experimentais, na Espanha e na Iberoamérica.

Publicada pelo Instituto de Ciências da Educação da Universidade Autônoma de Barcelona (UAB) e pela Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de Valência (UV), tem como objetivos:

- No campo do ensino de Ciências, aprofundar-se na base teórica dos estudos e pesquisas publicados, propiciando reflexões fundamentadas sobre a situação e perspectivas das diferentes linhas de investigação prioritárias na atualidade, e fomentar trabalhos interpretativos que permitam o avanço na compreensão de problemas significativos relacionados à aprendizagem científica.
- Promover estudos que atendam às necessidades do professorado de Ciências/Matemática e que aprofundem-se no impacto sobre diferentes práticas educativas, em sala de aula ou em con-

textos informais. Assim, dar prioridade à publicação de estudos, relacionados ao ensino e à aprendizagem de conteúdos científicos e matemáticos, que analisem a gestão da aula (trabalhos em grupos pequenos ou grandes, cooperação e trabalho individual, etc.), o grau de envolvimento do estudante na aprendizagem, sua autonomia ou dependência, a atenção à diversidade de interesses e níveis dos alunos de um grupo/classe, o preparo e aplicação de atividades de diferentes tipos, a correção de erros no processo de aprendizagem etc.

- Incentivar análises críticas sobre os trabalhos em desenvolvimento na atualidade.

A revista, cuja editoria é compartilhada por docentes da UAB e da UV (liderados por Neus Sanmartí e Carmen Azcárate, da UAB), dispõe tanto de assinaturas em papel (com acesso via Internet) ou só para acesso via Internet (com recebimento de um CD, ao final do ano).

Cabe destacar que os números publicados no período 1998-2001 estão disponíveis para acesso gratuito no endereço <http://www.bib.uab.es/pub/ensenanzadelasciencias>.

(RCRF)