



O PROCESSO DE DESINFECÇÃO PELO USO DE DERIVADOS CLORADOS EM FUNÇÃO DO pH E A PORTARIA 518/2004 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE

*Jorge Antônio Barros de Macedo
Prof. Convidado do Depto. Farmacêutico
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Pesquisador do NEC (Núcleo de Educação em Ciência, Matemática e Tecnologia)
Universidade Federal de Juiz de Fora
Professor Titular do Instituto Estadual de Educação /JF
(jmacedo@fbio.ufjf.br ou j.macedo@terra.com.br)*

RESUMO: Este trabalho tem a finalidade de trazer informações sobre a de desinfecção de água por derivados clorados, ressaltando a influência do pH neste processo. Apresenta o pensamento de pesquisadores nacionais e internacionais sobre a ação de desinfecção dos derivados clorados. Com base na pesquisas apresentadas nos permite concluir que em pH acima de 8,3 o derivado clorado tem ação oxidante sobre a matéria orgânica, mas reduzida ação desinfetante, o que coloca em risco o processo de desinfecção, cuja finalidade é a redução dos microrganismos patogênicos a níveis considerados seguros e a redução da formação dos biofilmes bacterianos. Outra finalidade deste trabalho é questionar e propor modificação da Portaria 518/2004 Ministério da Saúde, responsável pelo controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, no que tange ao pH para a água potável. A Portaria 518/2004, indica a faixa de pH de 6,0 a 9,5 no sistema de distribuição. Para garantir o processo de desinfecção e a redução da formação de biofilmes bacterianos a faixa de pH indicada para a água potável no sistema de distribuição deve ser modificada para 6,0 a 8,3. Ressaltando que esta Portaria mantém o mesmo erro na definição da faixa de pH que a Portaria 1469/2000.

1. Introdução

O uso de derivados clorados, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas orgânicas e dióxido de cloro, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e das chamadas toxinfecções alimentares de origem bacteriana (MORRIS, 1966; ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; DYCHDALA, 1977; KATSUYAMA e STRACHAN, 1980; WEI et al., 1985; GUTHRIE, 1988; BLATCHLEY III, 1994; ANDRADE e MACÊDO, 1996).

O cloro foi descoberto em 1808 por Sir Humprey Davy e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas sob condições de laboratório pelo bacteriologista Koch, em 1881. O uso do cloro foi aprovado pela American Public Health Association (APHA), em 1886, para uso como desinfetante. A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já utilizavam este agente químico no processo de desinfecção de águas para o abastecimento público (CHAMBERS, 1956).

O uso contínuo do cloro só ocorreu a partir de 1902, na Bélgica, com o chamado refinamento da cloração, isto é, determinação das formas de cloro combinado e livre e a cloração baseada em controles bacteriológicos (MEYER, 1994; LAUBUSCH, 1971).

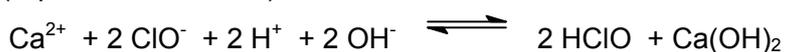
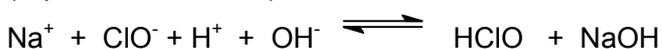
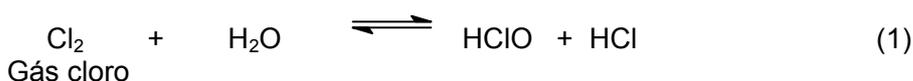
As indústrias de alimentos rapidamente aderiram ao uso do cloro para melhorar a qualidade da água que utilizavam e, também, na sanificação de pisos, paredes e utensílios. Em 1939, quando o United States Milk Ordinance and Code recomendou o



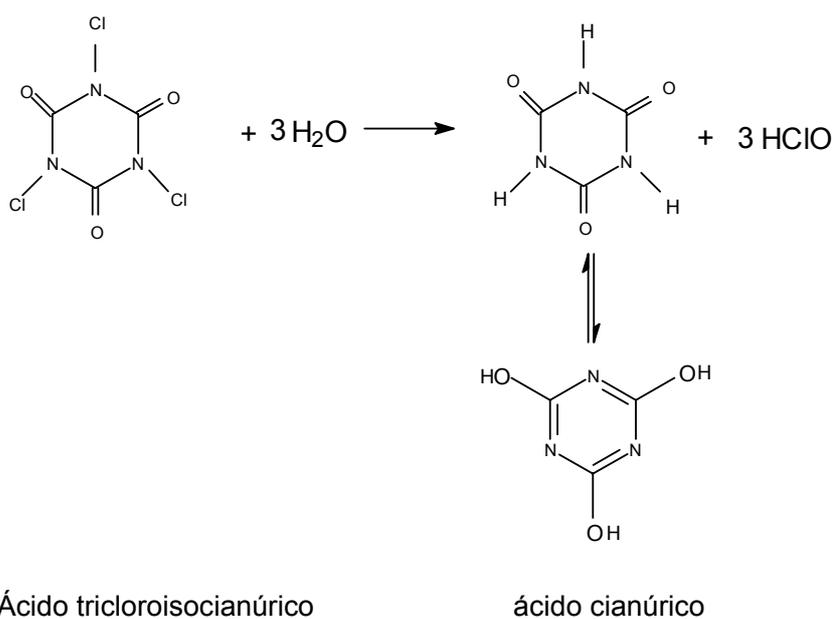
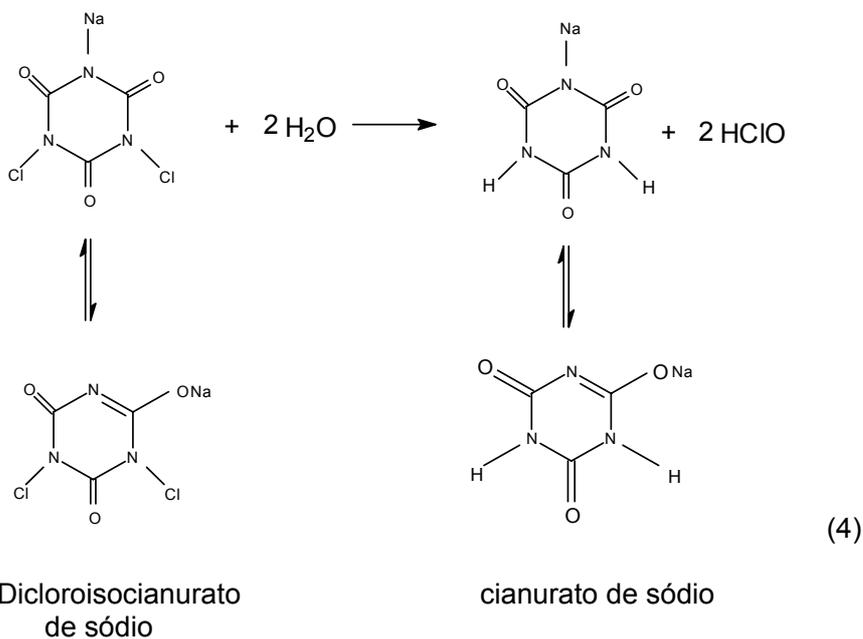
cloro como agente de sanificação de equipamentos, sua utilização já era uma prática totalmente difundida (CHAMBERS, 1956; DYCHDALA, 1977; PORETTI, 1990).

I- Reações do derivado clorado na água

A hidrólise dos principais derivados clorados é representada pelas equações 1, 2, 3, 4, 5 (DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2000).



Com a relação à hidrólise do dicloroisocianurato de sódio, deve-se enfatizar que a representação por duas estruturas se deve ao fato de que na produção, parte-se do ácido cianúrico, que pode apresentar duas formas tautoméricas: i) a forma enol denominada ácido cianúrico; e ii) a forma ceto, o ácido isocianúrico, cuja diferença está na posição de ligação do hidrogênio, que, no caso do ácido cianúrico, está ligado ao oxigênio; e no ácido isocianúrico está ligado ao nitrogênio (CLEARON, 1997). Fizemos a opção de utilizar o nome dicloroisocianurato de sódio em função de que no Brasil todas as empresas apresentam nos seus documentos técnicos a estrutura química na forma com o sódio ligado ao nitrogênio. Veja as equações a seguir:

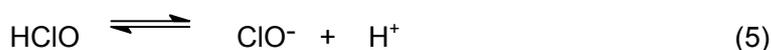


II. Ação oxidante e sanificante dos derivados clorados

A ação oxidante e sanificante dos derivados clorados é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), um produto resultante da hidrólise da substância clorada (equações 1,2,3 e 4). O HClO e ClO⁻ é denominado de cloro residual livre (CRL) DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2000).



O ácido hipocloroso é um ácido fraco, cuja constante de dissociação (pKa), a 30°C, é $3,18 \times 10^{-8}$ e que em solução aquosa se dissocia para formar o íon hidrogênio e o íon hipoclorito (equação 5).



Portanto, os compostos clorados **são mais efetivos em valores de pH baixos** quando a presença de ácido hipocloroso é dominante, ou seja, em pH acima de 9, a concentração de HClO em solução é tão pequena que já não teríamos uma ação sanitizante eficiente, Figura 2.

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica, que recebe o nome de “demanda de cloro”. Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas inorgânicas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas, tem-se a presença do chamado “cloro livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito, existe também a probabilidade de ocorrer a formação de trihalometanos (THM).

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC).

Como já definido anteriormente, a ação sanitizante dos derivados clorados está vinculada ao ácido hipocloroso (HClO), e se avaliarmos a Figura 2 que é semelhante a Figura 1, que representa o gráfico que relaciona o teor de HClO e ClO^- com o pH, informação esta divulgada **pela OMS**, notamos que para que ocorra a desinfecção é necessário que o pH esteja abaixo de 8, pois neste pH temos aproximadamente 35% de ácido hipocloroso disponível, em pH 8,5, 9,0 e 9,5 temos aproximadamente 12%, 5% e 2% de **ácido hipocloroso disponível**, o que é insuficiente **para o processo de desinfecção**.

A Figura 3 apresenta um gráfico, fornecido pela OMS, que relaciona a atividade bactericida do cloro residual livre com a concentração de ácido hipocloroso e o pH. Este gráfico mostra de forma muito clara, que a proporção que aumentamos o pH reduzimos a atividade de desinfecção do ácido hipocloroso.

Em função dos parágrafos anteriores, entendo que, o pH de uma solução sanitizante tenha que estar **no máximo em 8,5**; não se encontrando justificativa técnica que este pH possa ser maior que 8,5.

O Quadro 1 apresenta os valores do pH para os principais derivados clorados.

QUADRO 1- Valor do pH da solução a 1% dos principais 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

Fonte: HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; HTH, 1999; GENCO, 1998; DYCHDALA, 2001.



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

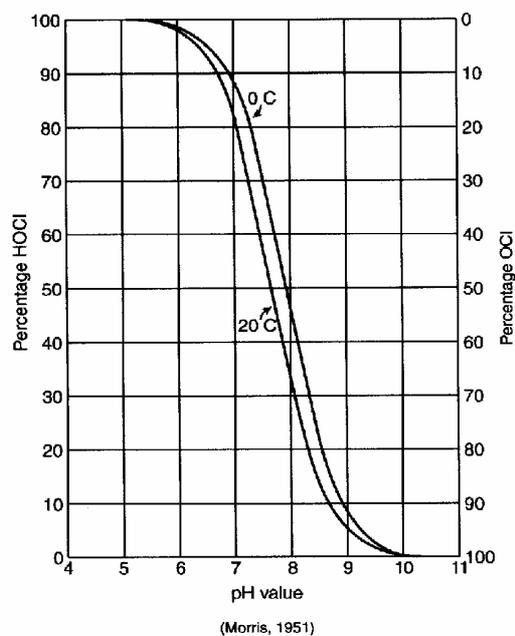


FIGURA 1- Gráfico que correlaciona a percentagem de ácido hipocloroso e íon hipoclorito, com o pH e temperatura.



Relationship between Measured Free Residual Available Chlorine (HOCl^+ , OCl^-) and Bactericidally Active (HOCl)

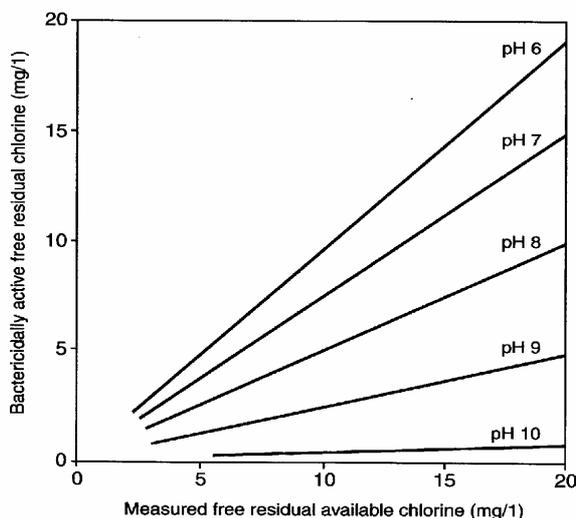


FIGURA 2- Gráfico que relaciona a atividade bactericida do cloro residual livre com a concentração de ácido hipocloroso e o pH

III. Informações e conclusões de outros pesquisadores sobre a ação bactericida de derivados clorados.

A seguir apresentamos as informações de diversos autores nacionais e internacionais sobre a ação sanitizante do HClO (ácido hipocloroso) quando comparado com a ação do íon hipoclorito (ClO^-) e com o cloro residual combinado, as cloraminas inorgânicas.

“...Ambos, el ácido hipocloroso y el íon hipoclorito actúan como desinfectantes, aunque el ácido hipocloroso es alrededor de 80 veces más efectivo que el íon hipoclorito. En la práctica, alrededor de pH 9 el 100% del cloro está en forma clorito, alrededor del 50% a pH 7,5 y a pH 5 o menor todo está presente como ácido hipocloroso. La desinfección es por tanto mucho más efectiva a um pH ácido.” (GRAY, 1996)

“..... O ácido hipocloroso 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 OCl, pela sua permeabilidade à membrana celular. Em determinadas condições o OCl é apenas cerca de 2% tão bactericida como o HOCl. (CETESB, 1994)

“... A comparison of the germicidal efficiency of hypochlorous acid (HOCl), hypochlorite (OCl) and monochloramine (NH₂Cl) is presented in Fig. 7-16. For a given contact time or residual, the germicidal efficiency of hypochlorous acid, in terms of either time or residual, is significantly greater than that of either the hypochlorite ion or monochloramine.” (TCHOBANOGLOUS, BURTON, 1991).

340 CHEMICAL UNIT PROCESSES

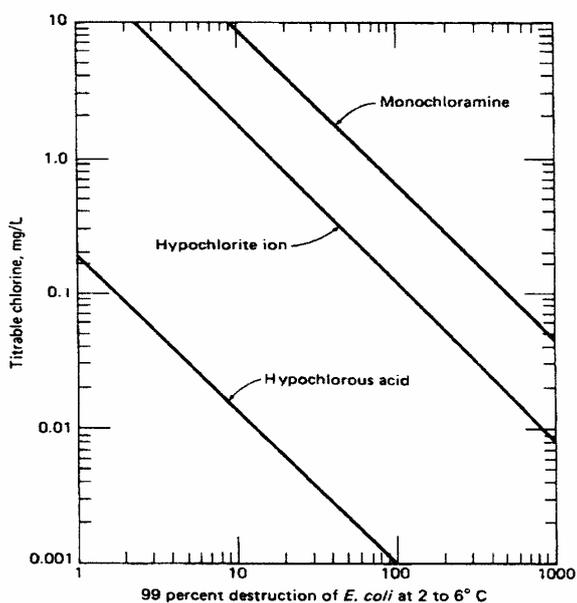


FIGURE 7-16
Comparison of the germicidal efficiency of hypochlorous acid, hypochlorite ion, and monochloramine for 99 percent destruction of *E. coli* at 2 to 6°C [25]. Note: 1.8(°C) + 32 = °F.

“...O ácido hipocloroso (HClO) tem pelo menos 80 vezes mais poder de queimar a matéria orgânica (oxidação) e de desinfecção que os hipocloritos (ClO⁻). Logo, à medida que pH da água de piscina aumenta, o poder do cloro de oxidar e desinfetar diminui.” (MERIGHE, 1990)

Com base nos parágrafos anteriores uma pergunta deve ser respondida para a definição dos parâmetros da Portaria 1469 e 518: “qual a fundamentação científica para se definir que pH da água potável deve estar na faixa de 6,0 a 9,5 ??”

O Art. 13, da Portaria 518, afirma que após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição. Recomenda-se que a cloração seja realizada em pH inferior a 8,0 e tempo de contato mínimo de 30 minutos.



O Quadro 2 apresenta a faixa de pH proposta por algumas legislações, órgão ambiental e OMS.

QUADRO 2- Faixa de pH de acordo com diversas legislações, órgão ambiental e OMS (WHO).

Legislação	Ano	pH	CRL (mg Cl ₂ / L)
OMS (WHO)	1998	6.5 - 8.5	1,5 – 2,0
EPA	2002	6,5-8,5	4
Portaria 36	1990	6,5-8,5(*)	0,2 (****)
Portaria 1469	2001	6,0-9,5(**)	2 (***)
Portaria 518	2004	6,0-9,5	2 (***)

WHO – World Health Organization

EPA - Environmental Protection Agency

(*) Recomendações: o pH deverá ficar situada no intervalo.

(**) Recomenda-se, que no sistema de distribuição, o pH seja mantido na faixa.

(***) Recomenda-se que o teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto do sistema. Após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição.

(****) Concentração mínima em qualquer ponto da rede de distribuição.

Fonte: BRASIL, 1990; BRASIL, 2001, BRASIL, 2004; EPA, 2004; WHO, 2004; WHO, 2004a.

A Organização Mundial de Saúde (OMS), na revisão dos valores-guia para água potável em 1993, indica 5 mg.L⁻¹ para CRT como o valor considerado não perigoso para a saúde. Ressaltando, ainda, que para ocorrer a desinfecção efetiva o residual de cloro livre deverá ser maior que 0,5 mg.L⁻¹, após 30 minutos de contato, a pH < 8,0 (GRAY, 1994).

Com base nos parágrafos anteriores uma pergunta deve ser respondida para a definição dos parâmetros da Portaria 1469 e 518: “qual a fundamentação científica para se definir que pH da água potável deve estar na faixa de 6,0 a 9,5??”

Uma das conclusões da pesquisa realizada por SCHEMBRI e ENNES (1997), é: “...De acordo com os estudos realizados nas instalações prediais, a manutenção do teor mínimo de cloro residual – 0,2 mg/L – não assegura a ausência de coliformes”.

Em função do trabalho de SCHEMBRI e ENNES (1997), surge outra questão a ser respondida, se refere a qual - pesquisa científica - se baseia para manter um residual mínimo na rede de 0,2 mg/L, uma vez que dados de 1997, já indicavam a necessidade de uma aumento do residual para a garantia mínima da qualidade microbiológica da água no reservatório residencial.

Se correlacionarmos os dois fatores: o valor mínimo de 0,2 mg/L de CRL e o pH que pode alcançar (valor máximo) até 9,5, (que são valores legais pois estão dentro do que prescreve a legislação pertinente), podemos afirmar **que não existe garantia da qualidade microbiológica nos reservatórios residenciais.**



IV. Conclusão

Em função do que foi apresentado anteriormente **não se justifica tecnicamente** a utilização de derivados clorados agregados a produtos alcalinos **em processo de desinfecção**; os produtos que possuem derivados clorados e alcalinos em sua composição, cujas soluções possuem pH acima de 8,0, têm **ação oxidante sobre matéria orgânica**, mas **tem reduzida** sua ação desinfetante, o que pode ser confirmado pelas afirmações dos pesquisadores.

BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.

BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.66, n.4, p.361-368, 1994.

BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.

BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 518/GM, de 25 de março de 2004, Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 26 março de 2004. Seção 1.

BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 1469, de 29 de dezembro de 2000, Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, n.14E, 19 jan. 2001. Seção 1.

BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 36, de 19 de janeiro de 1990, Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, v.128, n.16, p.1651-1654, 23 jan. 1990. Seção 1.

CETESB. **Água, saúde e desinfecção – Série Manuais 13**. São Paulo: CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 59p. 1994

CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technol.**, v.19, n.17, p.183-187, 1956.

CLEARON, **Acid Granular Cyanuric – Technical Product Bulletin**. New York: Clearon Corp., 22p., 1997.



DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.

DYCHDALA, G. R. Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 5.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 2001. p. 135-157.

EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **List of Drinking Water Contaminants & MCLs**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw000/mcl.html#sec>>. Acesso em 23 de junho de 2004.

GENCO, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SÃO PAULO: Genco Química Industrial Ltda. 7p. Setembro/1998.

GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.

GUTHRIE, R. K. **Food sanitation**. 3. ed. New York: AVI, 1988. 327p.

HIDROALL, **HCL60 – Ácido tricloro isocianúrico**. CAMPINAS; HidroAll Ltda. 19p., Setembro/2000a.

HIDROALL, **HCL90 E HCL56 – Dicloroisocianurato de sódio**. CAMPINAS: HidroAll Ltda. 19p., Dezembro/2000b.

HTH, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SALTO: Arch Química Brasil Ltda., 3p., Janeiro/1999.

KATSUYAMA, A. M., STRACHAN, J. P. **Principles of food processing sanitation**. Washington, D.C.: The Food Processors Institute, 1980. 301p.

LAUBUSCH, E. J., **Clorination and other disinfection processes**. In: Water quality and treatment: a handbook of public water supplies (American Water Works Association - AWWA), New York: McGraw-Hill, p.158-224. 1971.

LEITÃO, M. F. F. **Controle de sanificação na indústria de alimentos**. Campinas: ITAL, 71p. 1976.(Instruções Técnicas, 11)

MACÊDO, J. A. B., **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 505p. 2000.

MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.

MARRIOT, N. G. **Principles of food microbiology**. New York: Chapman & Hall, 1995. 421p.



MERIGHE, L. **Segurança, Manutenção do equipamento. Desinfecção, Controle do pH.** In: Tratamento, Operação e Manutenção de Piscinas, Capítulo III. São Paulo: CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 33p. 1990

MORRIS, J.C., The acid ionization constant to HOCl from 5 to 30° C. **Journal Physical Chemistry**, v.70, n.12, p-3798-3805, 1966.

ODLAUG, T. E., PFLUG., I. J. Sporicidal properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.** v.39, n.7, p.493-498, 1976.

PORETTI, M., Quality control of water as raw material in the food industry. **Food Control**, v.1, n.3, p.79-93, 1990.

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água.** São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.

SCHEMBRI, M. C. A. C., ENNES, Y. M. Deterioração da qualidade da água distribuída: o caso de Belo Horizonte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, 1997, Foz do Iguaçu, **Anais...**Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 1997.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. **Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse.** 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.

WEI, C., COOK, D. L., KIRK, J. R. Use of chlorine compounds in the food industry. **Food Technology**, v.39, n.1, p.107-115, 1985.

WHO – **Technical aspects (disinfection).** In: WHO SEMINAR PACK FOR DRINKING-WATER QUALITY. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/S13.pdf>. Acesso em 24 de junho de 2004.

WHO – **Guidelines for Drinking-Water Quality Volume 3.** In: WHO SEMINAR PACK FOR DRINKING-WATER QUALITY. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/S10.pdf>. Acesso em 24 de junho de 2004a.