



“PROCESSO DE DESINFECÇÃO COM DERIVADOS CLORADOS ORGÂNICOS EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO”

Autores:

Jorge Antônio Barros de Macêdo*

Marcelo Macêdo Barra**

- * Universidade Federal de Juiz de Fora
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Professor Convidado Departamento Farmacêutico
Professor Titular do Instituto Estadual de Educação /JF
(jmacedo@fbio.ufjf.br ou j.macedo@terra.com.br)
sites: www.aguaseaguas.ufjf.br ou www.aguaseaguas.hpg.com.br
- ** Aluno do Curso de Bacharel em Química/UFJF
Técnico em Leite e Derivados

RESUMO: Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre o uso de derivados clorados, de origem orgânica, mais utilizados no processo de desinfecção de água potável, tem a finalidade de apresentar informações sobre os produtos disponíveis no mercado, com suas características químicas, as reações químicas de derivados clorados em água, os subprodutos do processo de desinfecção e os fatores que afetam a sua formação e apresentar a nova realidade no processo de desinfecção de água potável para cidades de pequeno porte, que são os derivados clorados de origem orgânica, como ácido tricloroisocianúrico, utilizado no interior de São Paulo e o dicloroisocianurato de sódio que já é aprovado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 150, de 28 de maio de 1999, sendo utilizado em Juiz de Fora, desde 1996. Ressalta-se que os derivados clorados de origem orgânica não formam, em níveis considerados significativos, os chamados os trihalometanos, que são considerados potencialmente cancerígenos. Apresenta ainda a informação sobre a toxicidade dos derivados clorados orgânicos e das suas soluções aquosas.

PALAVRAS CHAVES: derivado clorado orgânico, desinfecção, água, trihalometanos.

I- Utilização dos derivados clorados

O uso de derivados clorados de origem inorgânica, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dos derivados clorados de origem orgânica, cujos principais representantes são o dicloro isocianurato de sódio e o ácido tricloroisocianúrico, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e alimentar, do processo de desinfecção de pisos, equipamentos e utensílios em áreas de industriais e de residências e no tratamento de água para abastecimento público (ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; DYCHDALA, 1977; BLATCHLEY III, 1994; ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2000).

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 abastecimento público (CHAMBERS, 1956; MACÊDO, 2000).

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).

II. Tipos de derivados clorados disponíveis no mercado

O Quadro 1 apresenta as estruturas químicas e o teor de matéria ativa dos principais compostos clorados disponíveis no mercado.

Dentre os produtos apresentados o mais utilizado atualmente, em função do custo e da disponibilidade do produto é o hipoclorito de sódio que é o princípio ativo da água sanitária, produto que possui de 2 a 2,5% de teor de matéria ativa. Ressalta-se que o hipoclorito de sódio é líquido e o manuseio do produto requer cuidados especiais para evitarmos perdas, pelo vazamento na tampa do frasco, pelo uso em excesso e do contato da pele com o produto, em função do pH de suas soluções.

Por outro lado, o cloro gás, é de difícil manuseio, exigindo para seu uso, equipamento especial e pessoal bem capacitado. É comercializado na forma líquida, em cilindros de aço, onde se encontra comprimido. Do estado líquido, forma em que é 1,5 vezes mais denso que a água, o cloro reverte-se à forma gasosa quando liberado em condições atmosféricas (ANDRADE e MACÊDO, 1996). Atualmente o cloro gás é utilizado apenas em grandes estações de tratamento de água para abastecimento público.

O Hipoclorito de cálcio é utilizado em tratamento de água potável e em piscinas, a presença do íon cálcio facilita o processo de incrustações, como exemplo, cito a chamada “água dura”, que em função da presença de cálcio e magnésio provoca incrustações e entupimentos, por exemplo em chuveiros, em tubulações, etc., outra característica importante se prende ao fato, de que produtos a base de cálcio tem problemas de solubilidade, ou seja, o nível de sólidos insolúveis do produto é muito alto.

Na década de 70, surgem os chamados derivados clorados orgânicos, denominados de “cloraminas orgânicas”, destacando-se o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloro isocianúrico (DYCHDALA, 1977; DYCHDALA, 1991; ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; BLATCHLEY III, 1994; BLATCHLEY III e XIE, 1995).

Os compostos clorados orgânicos, ou seja, as cloraminas orgânicas, cujo uso tem se expandido no Brasil, são produtos de reações do ácido hipocloroso com aminas, iminas, amidas e imidas (DYCHDALA, 1991). Dentre as cloraminas orgânicas destacam-se, como já citado, o ácido tricloroisocianúrico e dicloroisocianurato de sódio e potássio.

Geralmente, os derivados clorados de origem orgânica, são comercializados na forma de pó, possuem uma maior estabilidade ao armazenamento do que os compostos clorados inorgânicos, por exemplo, os derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade que varia de 3 a 6 meses, chegando a no máximo 1 ano, enquanto os orgânicos, chegam a alcançar um prazo de validade de 3 a 5 anos (HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; LEVER INDUSTRIAL, 1991; LEVER INDUSTRIAL, 1995; BAYER, sd, HTH, 1999; GENCO, 1998). Também são mais estáveis em solução aquosa o que implica numa liberação mais lenta de ácido hipocloroso e conseqüentemente permanecem efetivos por períodos de tempos maiores, mesmo na presença de matéria orgânica.

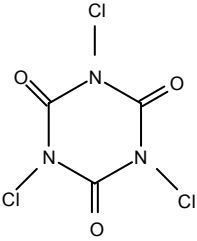
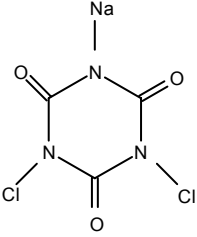
No aspecto legal os derivados clorados de origem inorgânica possuem um prazo de validade máximo de 4 meses, pois a Resolução RDC nº 77 da ANVISA, de 16 de abril de 2001, ressalta que os produtos destinados a desinfecção de água para consumo humano, que contenham como princípio ativo hipoclorito de sódio 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 (BRASIL, 2001a).

Para que se possa comparar a estabilidade de derivados clorados, de origens inorgânica e orgânica; o Quadro 1 apresenta os resultados obtidos, em pesquisa realizada por TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002). A escolha da amostra do dia 22/05/2002 para comparação entre os produtos é função da metodologia utilizada nesta data, que utiliza espectrofotometria, que é mais precisa e exata, sendo indicada no Standard Methods for the Examination of Water and Waster (APHA, 1998). Pode-se avaliar pelo Quadro 2, que após 5 horas de contato o cloro gás apresentou uma perda de 72%, hipoclorito de sódio apresentou uma perda de 66%, o hipoclorito de cálcio apresentou uma perda de 59%, enquanto o dicloroisocianurato de sódio 41% do seu princípio ativo; o que comprova a maior estabilidade do derivado clorado orgânico.

QUADRO 1- Estruturas químicas dos principais compostos clorados.

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

** Dihidratado * Anidro

Fonte: MACÊDO, 2003; Adaptado ANDRADE e MACÊDO, 1996.

Adaptado MAIERÁ, 1999.

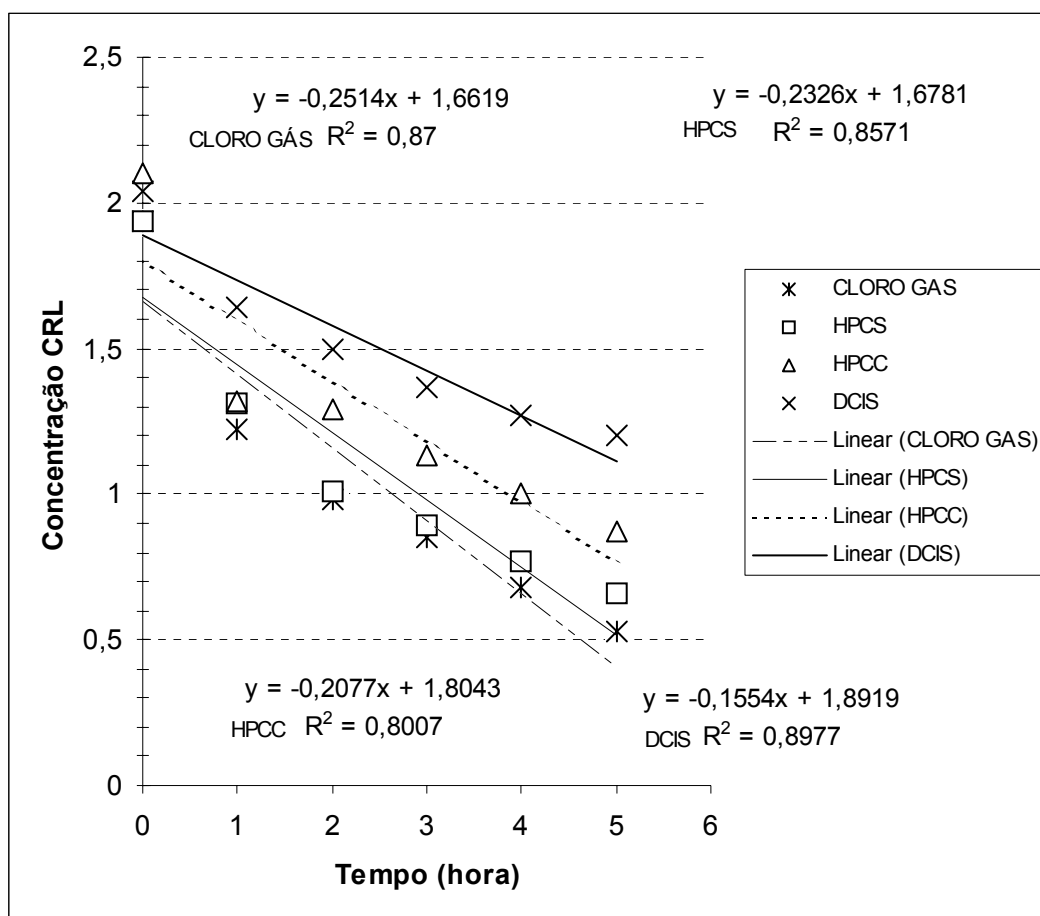


QUADRO 2- Avaliação da estabilidade de dois derivados clorados de origem inorgânica (cloro gás, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio) e de origem orgânica (dicloroisocianurato de sódio).

Desinfecção da amostra com				
	Cloro gasoso (residual de cloro – mg.L^{-1} Cl_2)	Hipoclorito de Sódio (residual de cloro – $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}_2$)	Hipoclorito de cálcio (residual de cloro – $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}_2$)	Dicloroisocianurato de sódio (residual de cloro – mg.L^{-1} Cl_2)
Tempo de contato	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02	Amostra 22.05.02
Imediato	1,94	1,94	2,10	2,04
Após 1 hora	1,22	1,31	1,32	1,64
Após 2 horas	0,98	1,01	1,29	1,50
Após 3 horas	0,85	0,89	1,13	1,37
Após 4 horas	0,68	0,77	1,00	1,27
Após 5 horas	0,53	0,66	0,87	1,20

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

Com base nos dados do Quadro 2, traçou-se os gráficos da “Concentração de CRL” versus “Tempo” (Figura 1), depois de plotados os dados, determinou-se reta de ajuste para cada derivado clorado. Com base nas equações das retas de ajuste, se calcula o tempo em que se alcança 0 (zero) ppm de CRL para cada derivado clorado. No tempo de 6,6 horas para o cloro gás, de 7 horas para o hipoclorito de sódio (HPCS), 8 horas para o hipoclorito de cálcio (HPCC) e de 12 horas para o dicloroisocianurato de sódio (DCIS), se alcança o menor nível de CRL. Os resultados mostram que o derivado clorado orgânico é mais estável, inclusive sua reta de ajuste possui um melhor coeficiente de correlação (R^2).



Fonte: Adaptado de MACÊDO, 2003.

FIGURA 1- Gráfico representativo da concentração de cloro residual livre (CRL) em função do tempo, para cloro gás, hipoclorito de sódio (HPSCS), hipoclorito de cálcio (HPCC) e dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

Atualmente existe no mercado o dicloroisocianurato de sódio na forma de comprimido efervescente, em diversos tamanhos, ou seja, o tamanho do comprimido a ser utilizado é em função do volume da solução sanificante a ser preparada e da concentração de cloro residual livre que se deseja, o que evita erros na dosagem do teor de matéria ativa e na perda do produto pelo consumo em excesso.

O ácido tricloroisocianúrico (ATCI), atualmente é utilizado no processo de desinfecção de piscinas, no processo de desinfecção de água para aves em geral; o ATCI é um produto de natureza ácida, indica-se a manutenção de residual de 1 a 2 mg de CRL / L nos bebedouros (HIDROALL, sda). Este produto também é utilizado no processo de desinfecção de água potável no interior de São Paulo desde 1996, nas cidades apresentadas no Quadro 3.

Outra característica que é considerada como vantagem pelo dicloroisocianurato de sódio para seu uso no dia a dia é o pH da sua solução a 1%, que varia de 6,0 a 8,0, enquanto o pH do hipoclorito de sódio e/ou de cálcio varia de 11,0 a 12,5, que é cáustico, o Quadro 4 apresenta os valores do pH para os principais derivados clorados.

Um aspecto importante a ser ressaltado envolve informações sobre a toxicidade dos cloros orgânicos, os dados apresentados nos Quadros 5 e 6, mostram que os subprodutos da decomposição do ácido tricloroisocianúrico e do dicloroisocianurato de



sódio na água, apresentam uma toxicidade menor que o próprio princípio ativo, o motivo desta informação se prende ao fato que surge no mercado talvez por falta de conhecimento científico colocações que consideram como alta a toxicidade dos cloros orgânicos (MACÊDO, 2003).

Estudo realizado por HAMMOND, BARBEE, INOUE, et all (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 (MACÊDO, 2003).

O aspecto importante que contribui para o aumento do uso de derivados clorados, de origem orgânica, é sua característica de não formar trihalometanos (THM) em níveis considerados significativos (MACÊDO, 1997).

QUADRO 3- Relação das cidades que utilizam o ácido tricloroisocianúrico no processo desinfecção, a população total, a população abastecida e data do início da sua utilização.

Cidades	População	População abastecida. pelo Ácido Tricloro isocianúrico	Início da utilização
Dumont	8.000	8.000	10 / 2002
Martinópolis	25.000	25.000	06 / 2002
Pitangueiras	55.000	40.000	01 / 2002
Serrana	26.000	26.000	07 / 2001
Brodowski	20.000	20.000	05 / 2002
São Simão	14.000	10.000	07 / 2001
Luiz Antonio	8.000	8.000	1996
Barrinha	15.000	15.000	09 / 2001
Motuca	3.500	3.500	1997
Guataparã	4.000	4.000	1997
Santa Adélia	13.000	13.000	08 / 2001
Ariranha	7.500	4.000	02 / 2003
Marapoama	3.500	3.500	10 / 2002
Potirendaba	18.000	13.000	03 / 2003
Boa Esperança do Sul	12.000	12.000	1997
Trabiju	4.000	4.000	1997
Itirapina	15.000	15.000	09 / 2001
Igarçu do Tietê	25.000	15.000	10 / 2002
Itapuí	12.000	6.000	10 / 2002
Mogi Mirim	80.000	5.000	10 / 2002
Rincão	10.000	10.000	12 / 2001
Jaú	115.000	28.000	1997
Taiúva	3.000	3.000	07 / 2002
Jardinópolis	25.000	3.000	01 / 2003
Nova Europa	12.000	6.000	08 / 2002
Gavião Peixoto	5.000	5.000	1996
Total	538.500	305.000	

Fonte: ACQUA BOOM, 2003.



QUADRO 4- 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

Fonte: HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; HTH, 1999; GENCO, 1998; DYCHDALA, 1991.

QUADRO 5- Toxicidade oral e dérmica, LD em ratos e coelhos, para AC90-Plus 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	>10000	>7940

Fonte: ACL, 1998.

QUADRO 6- Toxicidade oral aguda, DL50, para ratos, coelhos, gatos e toxicidade dérmica, DL50, para coelhos, para o cianurato de sódio.

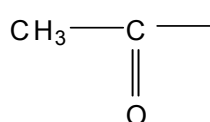
Substância	Toxicidade oral aguda com ratos, DL 50, mg / Kg	Toxicidade oral aguda com coelhos, DL 50, mg / Kg	Toxicidade oral aguda com gatos, DL 50, mg / Kg	Toxicidade Dérmica –DL 50 em coelhos, mg / kg
Dicloroisocianurato de sódio	1670	2000	-	5000
Cianurato de sódio	>7500	>20000	21440	>7940

Fonte: BAYER, sd.

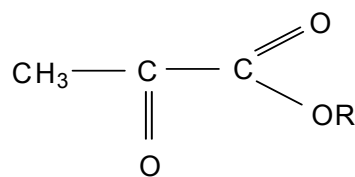
III.1- Trihalometanos (THM)

No processo de desinfecção da água para a indústria e abastecimento público com produtos à base de cloro, há possibilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos da cloração, dentre elas destacam-se os trihalometanos (THM), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água, ou compostos como β -dicetonas e compostos semelhantes, como resorcinol, proposto por ROOK (1979), também favorecem a formação dos trihalometanos (SAMPAIO PEREIRA, 1989).

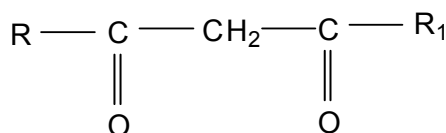
As estruturas abaixo são consideradas como capazes de formar THM's (SAMPAIO PEREIRA, 1989).



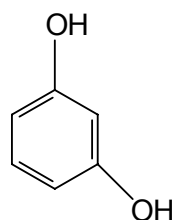
Acetila



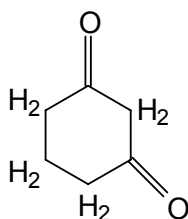
Beta-cetoester



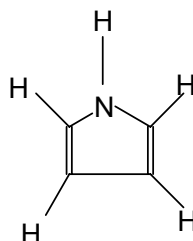
Dicetona



metahidroxifenol (Resorcinol)



1,3- dicetona ciclohexano



Pirrol

A estrutura do tipo resorcinol sugerida por ROOK (1979), é aquela que na estrutura do material húmico mais favorece a formação dos THM's. A estrutura do pirrol tem importância por ocorrer em muitas substâncias naturais, por exemplo, a clorofila.

O triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) são os principais compostos oriundos dessas reações.

A partir de 1974, quando nos EUA, estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e o câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (BELLAR et al., 1974; BUN et al., 1975; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987; MELNICK, 1989).

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (micrograma por litro) como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público, em 1998 a EPA estabelece como valor final para concentração máxima 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (MACÊDO e BARRA, 2002).

Com a divulgação a partir de 1982 da presença de THM em refrigerantes (ABDEL-RAHMAN, 1982; McNEAL et al., 1995) e da confirmação da correlação entre câncer e THM, alguns países adotaram um valor máximo para TTHM em águas de abastecimento público, sendo o Canadá 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a Alemanha 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a Holanda 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e a França 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido



(VMP) é $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 1990). Esta legislação ressalta ainda que este valor poderá ser revisto, em função de estudos toxicológicos em andamento.

O câncer tem sido uma das patologias mais estudadas na relação dos efeitos a exposição de químicos específicos da água (MOTA FILHO, FREITAS, PÁDUA, 2003). Estudos epidemiológicos têm relacionado os trihalometanos com o aumento dos riscos de câncer de bexiga (CANTOR et al., 1998), colo-retal (HILDESHEIM et al., 1998) e cerebral (CANTOR et al., 1999), podendo também resultar em problemas no sistema reprodutivo (GALLAGHER et al., 1998 apud BORGES, GUIMARÃES, 2002) e até abortos espontâneos (WALLER et al., 1998 apud BORGES, GUIMARÃES, 2002).

A pesquisa mais recente e que chamou mais atenção foi publicada pelo EWG (Environmental Working Group) e pelo U.S. PIRG (United States Public Interest Research Group) em 2002, que 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 U.S. EPA estima que CBP's causam mais 9300 casos de câncer na bexiga por ano (EWG, 1999; USPIRG, 2002; AGUAONLINE, 2002; AWWA, 2002, MACEDO, 2002).

Pesquisa realizada por WINDHAM, et al. (2003), examinando o THM's encontrou uma associação do clorodibromometano, ou a soma de dos THM's bromados que estão incorporados a água de torneira com a alteração do ciclo menstrual e que a alteração é crescente com uma maior exposição aos TTHM's. Estes resultados sugerem que exposição de THM pode afetar função ovariana e deve ser confirmado em outros estudos.

Apesar de 1998, a EPA, ter reduzido em 20% os valores preconizados para TTHM, como já citado, passando para o valor de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ como a concentração máxima aceitável e segundo FERREIRA FILHO (2001) e FERREIRA FILHO, HESPANHOL, PIVELI (2003) espera-se uma redução futura para $40 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em 2001, no Brasil entra em vigor a Portaria nº 1469 (BRASIL, 2001), em substituição a Portaria nº 36, mas o nível de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ como valor máximo permitido (VMP) é mantido.

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetonitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's. Em função dos riscos, a EPA estabeleceu em dezembro de 1993 que 30 substâncias químicas são consideradas nocivas à saúde, dentre essas destacaram-se os THM's (GRAY, 1994).

Quanto a formação de trihalometanos deve-se ressaltar que a pesquisa realizada por MACÊDO (1997), comparou a formação de THM quando no processo de desinfecção se utilizou o HPCS (Hipoclorito de sódio) e o DCIS (dicloroisocianurato de sódio), demonstrando que o (DCIS), não leva a formação de THM em níveis considerados significativos, este trabalho não foi executado em laboratório, foi realizado em uma ETA em operação.

Além disso, constatou-se que cianetos liberados em solução pelo DCIS são irrelevantes no aspecto de saúde pública. A legislação vigente indica como valor máximo permitido (VMP) dessa substância na água potável $0,1 \text{ mg de CN.L}^{-1}$. O valor máximo obtido foi $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para amostras de água na ETA após cloração com HPCS; as demais amostras apresentaram valores inferiores.

A Resolução nº 150, de 28 de 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 (BRASIL, 1999), confirma uma das conclusões do trabalho realizado por MACÊDO (1997) que é a indicação do produto para a desinfecção em água potável.



Deve-se ressaltar que, derivados clorados de origem orgânica, como o dicloroisocianurato de sódio e o ácido tricloroisocianúrico foram “Certificados” para serem utilizados em tratamento químico de água para abastecimento público pelo NSF (National Sanitation Foundation), dos Estados Unidos, em 2002 e o ácido tricloroisocianúrico em julho de 2001 recebeu o registro na EPA (Environmental Protection Agency) para desinfecção de água potável (NSF 2002; OXYCHEM, 2001a).

O Quadro 7 apresenta os resultados obtidos na ETA de Poços Dantas, que utiliza o dicloroisocianurato de sódio no processo de desinfecção. As análises foram realizadas pela CESAMA – Companhia de Saneamento Municipal de Juiz de Fora, no período de Maio de 2000 a Abril de 2002, nesta mesma ETA foi realizada a pesquisa de MACÊDO (1997). Os resultados confirmam a pesquisa de MACÊDO (1997) e ainda mostram que, o aumento nos níveis de THM, indica o momento de se realizar o processo de manutenção da ETA.

QUADRO 7- Resultado das análises de trihalometanos na ETA Poço Dantas de 2000 a 2002.

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

Local da coleta: Caixa de partida da ETA

Meses 10, 11, 12/2001 e 01/2002 a ETA estava em processo de manutenção.

ug.L⁻¹: microgramas por litro.

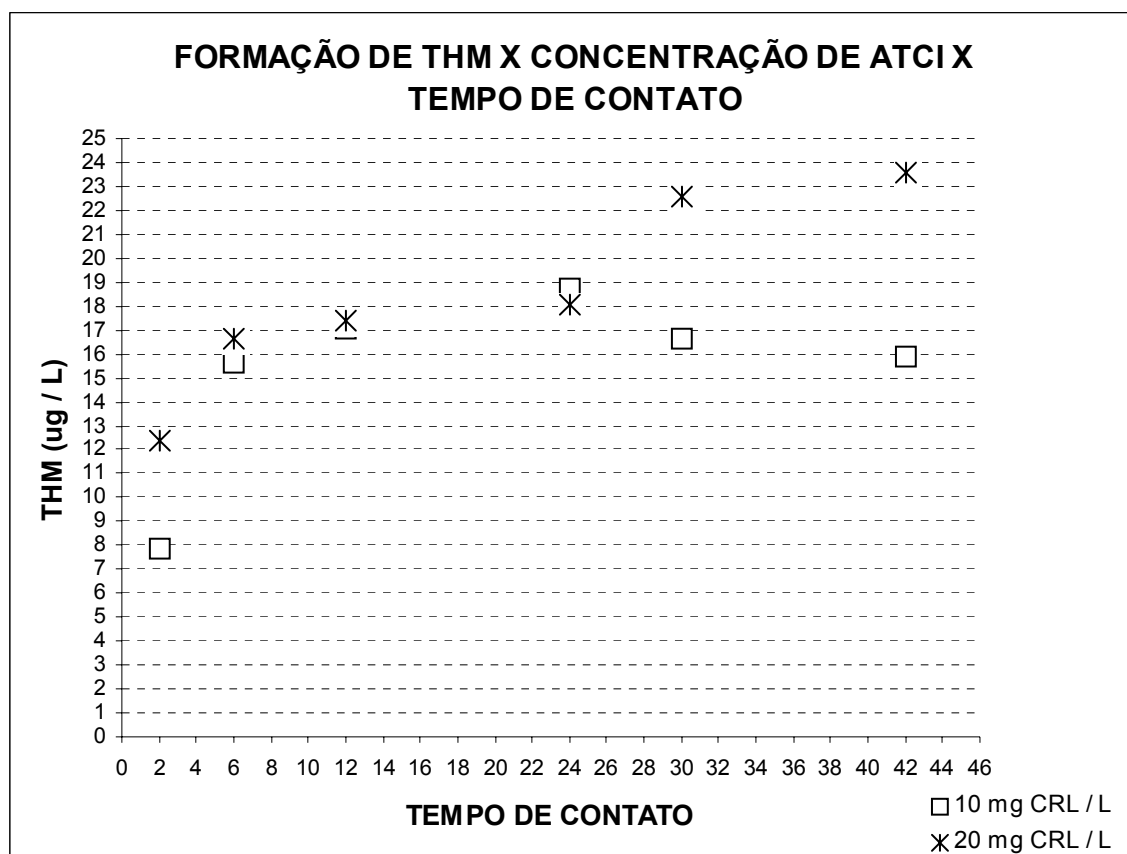
Fonte: CESAMA, 2002.

Em 1999, FIGUEIREDO et al. apresentam 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⁻¹.L⁻¹, respectivamente para cloraminas e cloro (hipoclorito de sódio), a pesquisa mostra que a taxa de formação de THM's é 4,7 vezes maior quando se utiliza o derivado clorado inorgânico nos testes de bancada.

Em outro trabalho de bancada utilizou-se uma água especialmente preparada para o experimento, a água de estudo foi preparada utilizando-se água subterrânea de um poço artesiano coletada em um ponto antes da adição de cloro, à qual foi adicionado um



volume de extrato de substâncias húmicas (SH), extraído com uso de NaOH e osmose em ácido clorídrico de solo turfoso, até ausência de cloretos. Para obtenção da água em estudo com cor aparente entre 90 e 100 Uc (que deve corresponder a UT, Portaria 1469, Ministério da Saúde), foi necessária a adição de aproximadamente 3 mL de extrato de substâncias húmicas para cada litro de água (PASCHOALATO, DI BERNARDO, FERREIRA, 2003). A Figura 2 corresponde aos resultados obtidos no experimento quando se compara o tempo de contato, a concentração de CRL (Cloro Residual Livre) com a formação de THM's.



THM = trihalometano ATCI = Tricloro S-Triazina Triona, Ácido Tricloroisocianúrico
mg CRL / L = mg Cl₂ / L

Fonte: Resultados da pesquisa realizada por PASCHOALATO, DI BERNARDO, FERREIRA, 2003.

FIGURA 2 - Resultados obtidos no experimento quando se compara o tempo de contato, a concentração de CRL (Cloro Residual Livre) com a formação de THM's.

Considerando os resultados obtidos considero que existem duas hipóteses para a baixa formação de THM's: i) que as substâncias húmicas originadas de solo turfoso apresentam baixo potencial de formação de subprodutos, que é a conclusão dos pesquisadores; ou ii) que o derivado clorado orgânico, ácido tricloroisocianúrico, utilizado no experimento, não leva a formação de THM em níveis considerados significativos. A segunda hipótese tem como base a conclusão dos pesquisadores PASCHOALATO, DI



BERNARDO e FERREIRA (2003) de que a dosagem em excesso de cloro, neste experimento, não interferiu no potencial de formação THM's.

Existem pesquisas, comprovando que, quanto maior a concentração de CRL (cloro residual livre) maior será a concentração final de THM e que o CRC (cloro residual combinado) constituído pelas cloraminas tem menor poder de ataque às substâncias húmicas, levando à menor formação de THM (SYMONS et al., 1981; JOHNSON e JENSEN, 1983; SANTOS, 1988; MACÊDO, 1997; FIGUEIREDO, et al., 1999). Outro aspecto que deve ser ressaltado e que também contribui para se considerar a segunda hipótese relaciona-se com o pH, o ácido tricloroisocianúrico reduz o pH das suas soluções aquosas, o que dificulta a reação halofórmica que caracteriza a formação de THM's (SYMONS et al., 1981; JOHNSON e JENSEN, 1983; FIGUEIREDO, et al., 1999; OLIVEIRA, FERREIRA FILHO, 2003).

A pesquisa realizada por OLIVEIRA, FERREIRA FILHO (2003) que ressalta: “uma redução do pH de coagulação para a faixa de 5,5 a 6,5 resultou na redução da concentração de THM's na água final”, justifica novamente a influência do pH na formação de THM's.

PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003), ressaltam ainda que várias alternativas têm sido propostas para controlar a formação destes subprodutos, dentre elas, o uso de oxidantes e desinfetantes alternativos ao cloro tais como: ácido peracético, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, ozônio, radiação ultravioleta e monocloramina. O uso do permanganato de potássio como oxidante da matéria orgânica turfada, na concentração de 3,5 mg.L⁻¹ se mostrou eficiente pois resultou valores inferiores a 5 ug.L⁻¹ para os níveis de THM's em todas as amostras analisadas.

Os resultados da pesquisa de PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003), permitem calcular a velocidade ou taxa média de formação dos THM's, Quadro 8.

QUADRO 8- 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 ₂ / L	20 mg Cl ₂ / L
Variação da concentração de THM's (ΔC= Valor máximo – Valor mínimo)	ΔC = 18,75 – 15,63 = 3,12 μg / L	ΔC = 18,08 – 16,61 = 1,47 μg / L
Variação de tempo (ΔT)	24 – 6 = 18 horas	24 – 6 = 18 horas
Velocidade ou taxa média de formação (Vm = ΔC / ΔT)	Vm = 3,12 / 18 = 0,1733 μg.L⁻¹.h⁻¹	Vm = 1,47 / 18 = 0,0817 μg.L⁻¹.h⁻¹

Fonte: Todos os dados utilizados neste cálculo estão na pesquisa de PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003).

De acordo com os resultados obtidos, consideramos que existem duas hipóteses para a baixa formação de THM's: **i)** que as substâncias húmicas originadas de solo turfoso apresentam baixo potencial de formação de subprodutos; que é a conclusão dos pesquisadores, que será discutida em parágrafos a frente; **ou ii)** o derivado clorado orgânico, ácido tricloroisocianúrico, utilizado no experimento, não leva à formação de THM em níveis considerados significativos. A segunda hipótese tem como base a conclusão dos próprios pesquisadores PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003) de que a dosagem em excesso de cloro, nesse experimento, não interferiu no potencial de formação THM's. O que se comprova através da velocidade ou taxa média de formação (Vm) de THM's, que é inversa às concentrações CRL (intervalo:6-24h), ou seja, para a maior concentração de CRL (20 mg/L) encontrou-se a menor taxa de



formação de THM's (Veja Quadro 8). A “Vm” para 10 mg/L (< conc.) foi 112% maior que a “Vm” para 20 mg/L (> conc.).

A velocidade média (taxa de formação) obtida para as duas concentrações, 10 (**0,1733 $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$**) e 20 mg Cl_2/L (**0,0817 $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$**) para o intervalo de 6 a 24 horas, tem valores inversamente proporcionais a concentração de CRL. Pesquisas mostram que, quanto maior a concentração de CRL espera-se uma maior taxa de formação de THM's. Se compararmos os valores obtidos de 0,1733 e 0,081 $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com a pesquisa realizada por FIGUEIREDO, et al. (1999) que obteve o valor de 0,78 $\mu\text{g. h}^{-1}.\text{L}^{-1}$, os menores resultados obtido por PASCHOALATO, DI BERNARDO e FERREIRA (2003) se justifica pelo pH das soluções do ácido tricloroisocianúrico, que é menor que pH das soluções de cloraminas - um pH mais baixo dificulta a reação halofórmica (como já citado) característica da formação de THM's.

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”. Os dados obtidos na pesquisa estão apresentados no Quadro 9.

QUADRO 9- Concentrações de clorofórmio, alcançadas no processo de desinfecção com os derivados clorados hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dicloroisocianurato de sódio e cloro gás (média de 2 repetições), com água com elevado teor de matéria orgânica, tempo de contato de 3 horas.

Desinfetante	1ª. Repetição	2ª. Repetição	Média
	(média de 2 valores) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	(média de 2 valores) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	
Hipoclorito de sódio	42,12	22,79	32,46
Hipoclorito de cálcio	37,70	24,97	31,34
Dicloroisocianurato de sódio	26,08	16,81	21,45
Cloro gás	26,09	14,39	20,24

Fonte: Resultados obtidos pesquisa realizada por TROLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA, 2002.

Os resultados apresentados no Quadro 9 mostram que os derivados clorados com características alcalinas, o hipoclorito de sódio e cálcio, formam níveis maiores em 51 e 46% de THM's quando comparados com o dicloroisocianurato de sódio (DCIS). O gás cloro, apesar de se um forte agente oxidante à matéria orgânica e com menor estabilidade, em função da sua característica de formar soluções ácidas, neste teste de bancada, não apresenta diferença significativa do DCIS na formação de THM. Esta pesquisa novamente confirma que o pH é um fator limitante na formação 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).

A reação para formação dos THM's em condições naturais não é instantânea. Isto ocorre porque vários fatores influem simultaneamente na velocidade, não sendo possível, portanto, predizer o tempo de reação em função da complexidade das reações e da mistura de estruturas desconhecidas (MACÊDO, 1997). É aceito o princípio de que quanto maior o tempo de contato maior será a probabilidade de formação dos THM's. Como regra geral, aceita-se que quanto maior a temperatura maior será a probabilidade de formação do THM. A presença de brometos e iodetos facilita a formação dos trihalometanos, em cuja constituição entram o bromo e o iodo. Em águas superficiais brasileiras, a maior contribuição tem sido do triclorometano ($\approx 80\%$), bromodiclorometano ($\approx 16\%$) e do dibromoclorometano ($\approx 3\%$). O tribromometano e os trihalometanos iodados não têm sido detectados (MACÊDO, 1997, SANTOS, 1988). Com o aumento do pH espera-se uma maior formação de THM, em função da reação clássica "halofórmica" ser catalizada por uma base, como já ressaltado. Quanto maior a concentração de ácidos húmicos maior será a formação de THM. A maior a concentração de CRL (cloro residual livre) maior será a concentração final de THM, como citado anteriormente (SYMONS et al., 1981; JOHNSON e JENSEN, 1983).

Na área de água de piscina os pesquisadores BEECH, DIAZ, ORDAZ, PALOMEQUE, em 1980, apresentaram o trabalho "*Nitrates, Chlorates and Trihalomethanes In Swimming Pool Water*", sendo analisados os níveis de nitratos, cloratos e trihalometanos das águas de piscinas da região de Miami. A concentração média de nitrato e clorato encontrada em piscinas de água doce (à temperatura ambiente) foi 8,6 mg/litro e 16 mg/litro respectivamente, com a maior concentração sendo 54,9 mg/litro e 124 mg/litro, respectivamente. A concentração média de trihalometanos totais encontrada em piscinas de água doce (à temperatura ambiente) foi 125 $\mu\text{g/litro}$ (principalmente clorofórmio) e em piscinas de água salgada foi 657 $\mu\text{g/litro}$ (principalmente bromofórmio); a máxima concentração foi de 430 $\mu\text{g/litro}$ (água doce à temperatura ambiente) e 1287 $\mu\text{g/litro}$ (água salgada).

Em 1999 e 2000, se destacam os trabalhos de TARDIFF et al., com duas pesquisas importantes, a primeira sob o título "Disinfection Byproducts (DBP) and their Developmental Hazards and/or Risks to Human Health"; e a segunda pesquisa, "Estimation of the Health Risks and Safety from Exposures to Chlorine and Chloroform for Swimmers in Pools". Como conclusões importantes, os autores, ressaltam: a) a necessidade de continuidade dos estudos toxicológicos para que as informações sobre os riscos da presença de THM possam ser avaliadas sobre uma visão cientificamente correta; b) determina os níveis de triclorometano, que é um THM, capazes de provocar uma intoxicação crônica para piscinas cobertas e externas, sendo que, para piscinas cobertas a lesão dérmica necessita de uma exposição de 8000 μg de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por inalação necessita de uma concentração de 15 μg de triclorometano/pessoa.dia, a intoxicação por ingestão necessita uma concentração de 400 μg de triclorometano/pessoa.dia.

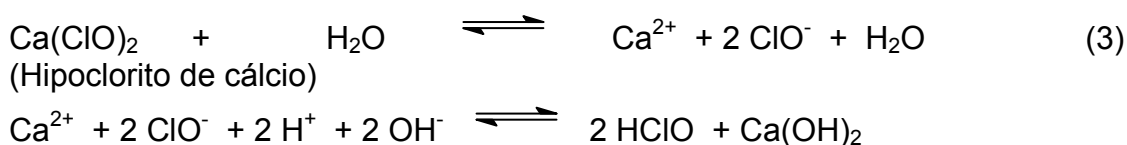
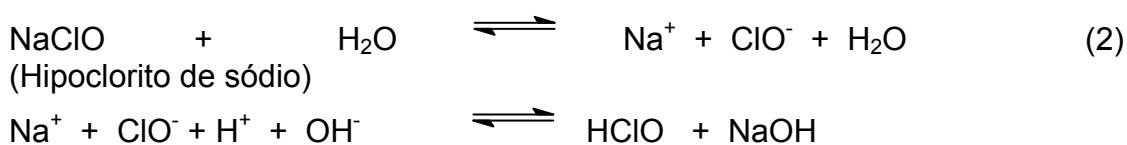
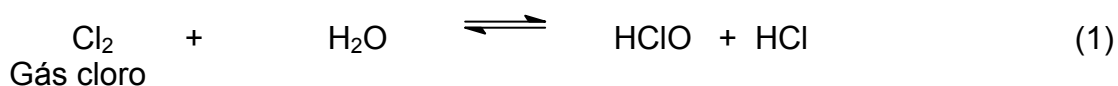
Segundo BEER (2003) a ingestão de THM na prática da natação é menor que a absorção de THM pela pele. Pesquisa, realizada por Brown et al., calculou que a absorção da pele de hidrocarbonetos aromáticos durante o período do banho ou na prática da natação excede a dose ingerida ao beber água contendo a mesma concentração da substância (BEER, 2003). O estudo realizado na Dinamarca determinou que atletas da natação que treinam durante duas horas em água contaminada com 150



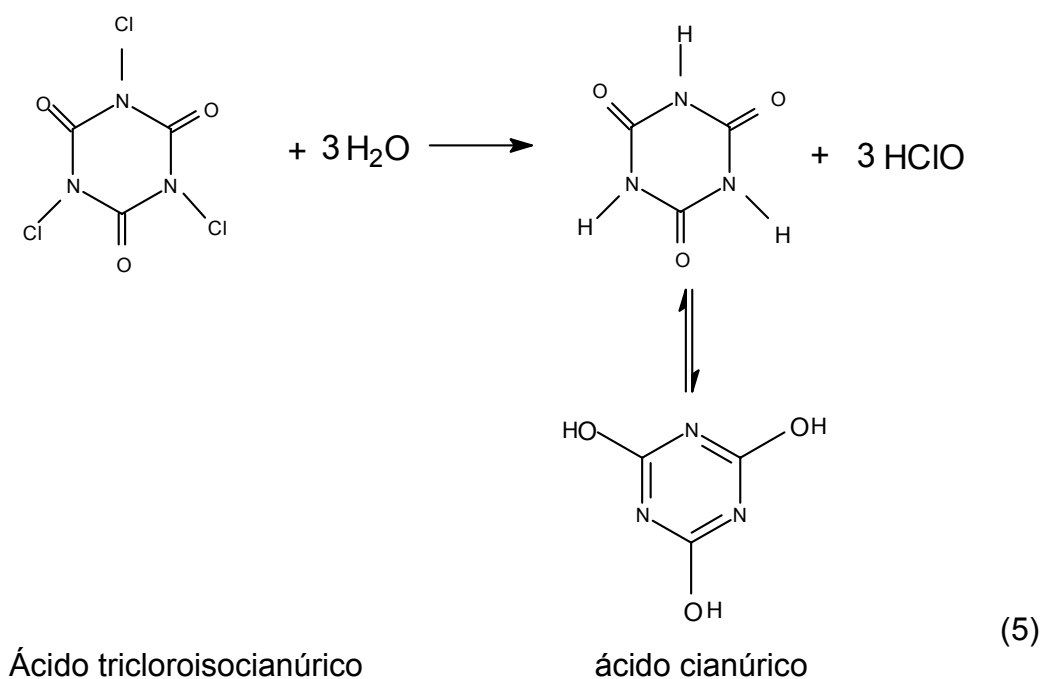
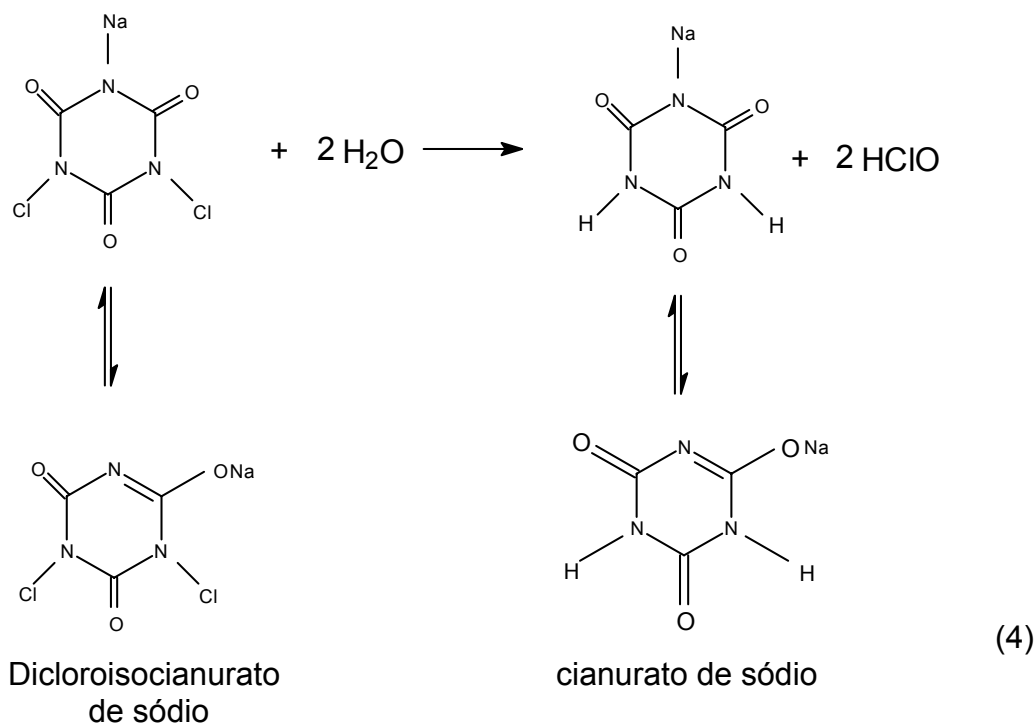
$\mu\text{g.L}^{-1}$ de clorofórmio (triclorometano) absorvem através da pele 5 μg desta substância (BEER, 2003).

IV- Reações do derivado clorado na água

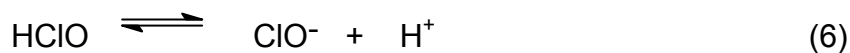
A hidrólise dos principais derivados clorados é representada pelas equações 1, 2, 3, 4 e 5 (DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996).



Com a relação aos derivados clorados orgânicos, deve-se ressaltar que a representação por duas estruturas se explica através da produção do referido produto que parte do ácido cianúrico e 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, MACÊDO, 2002; MACÊDO, 2003). Fizemos a opção de utilizar o nome dicloroisocianurato de sódio e ácido tricloroisocianúrico em função de que no Brasil todas as empresas apresentam nos seus documentos técnicos a estrutura química na forma com o sódio ligado no nitrogênio.



As ações oxidante e sanificante dos derivados clorados são controladas pelo ácido hipocloroso (HClO), um produto resultante da hidrólise da substância clorada (equações 1, 2, 3, 4 e 5). O HClO e ClO⁻ é denominado de cloro residual livre (CRL) (MACÊDO, 2000).





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.

Se amônia ou compostos amoniacais estão presentes na água, quando adiciona-se um derivado clorado são formados compostos, denominados cloraminas inorgânicas, denominadas de cloro residual combinado (CRC). Estes compostos são resultantes da reação da amônia com o ácido hipocloroso (YOON e JENSEN, 1995; MEYER, 1994; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; CARSWELL et al., 1977; JOHNSON e JENSEN, 1983).

A monocloramina e a dicloramina têm ação bactericida, ao contrário da tricloramina. Em pH 8,5 o HClO tem pelo menos poder bactericida 25 vezes maior que as cloraminas inorgânicas.

A dicloramina apresenta, em certos casos, ação três vezes maior que a monocloramina. A maior ação bactericida é explicada pela baixa constante de hidrólise da monocloramina formando pouca quantidade de HClO (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985; CARSWELL et al., 1977).

VI- Conclusão

O uso de derivados clorados de origem orgânica, o ácido tricloroisocianúrico e principalmente o dicloroisocianurato de sódio, no nosso dia a dia, no processo de desinfecção de água, equipamentos/utensílios, embalagens, ambientes, etc..., em função da praticidade no manuseio, medição, transporte e armazenamento; maior solubilidade, maior período de validade, dosagem mais precisa, menor risco químico (corrosividade), modernidade do produto (tecnologia, embalagem e ainda efervescentes), a não formação de subprodutos em níveis significativos, que associadas às necessidades atuais indicam que é uma questão de tempo a sua utilização em todos os setores.

Pesquisa de opinião pública, realizada pela Data Kirsten por solicitação da Bayer Saúde Ambiental, avaliou a preferência entre dois agentes descontaminantes usados para água de consumo, o hipoclorito de sódio e o dicloroisocianurato de sódio, os resultados obtidos comprovam nossa afirmação anterior, onde o grau de preferência pelo dicloroisocianurato de sódio alcançou 69,6%, contra 23,9% do hipoclorito de sódio, sendo que 6,5% dos entrevistados eram indiferentes (BAYER, 1999).



VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. **Journal of Applied Toxicology**, v.2, n.3, p.165-166, 1982.

ACL. **Detergent, Bleach, Cleaner and Sanitizer Applications – Chlorinated Isocyanurates**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 25p., 1998.

ACQUA BOOM. **Cidades que já utilizam Tricloro**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <j.macedo@terra.com.br> em 06 de Junho de 2003.

AGUAONLINE, **Relatório da AWWA alerta sobre água segura**. Capturado em 02 de fevereiro de 2002. Online. Disponível na internet <http://www.aguaonline.com.br/pgcategorias.asp?codigo=215&categoria=Empresas%20e%20Produtos&edicao=93>

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

AWWA. **Report addresses DBP risks to pregnant women**. Capturado em 14 de fevereiro de 2002. Online. Disponível na internet <http://www.awwa.org/news/011002.htm>

BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, p.127-136, 1982.

BAYER. **Aquatabs - Linha higiene Bayer**. São Paulo: sd (Folder)

BAYER, Pesquisa de Opinião Pública: Preferência entre dois agentes descontaminantes usados para água de consumo. **Higiene Alimentar**, v.13, n.63, 9p., Jul/Agosto 1999.

BEER, C. W. **Recreational Water Disinfection by Copper/Silver Ions**. Disponível em: <<http://www.clearwaterpoolsystems.com/waterdis.htm>> Acesso em 15 de julho de 2003.

BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal American Water Works Association**, v.66, n.12; p.703-706, Dec. 1974

BLATCHLEY III, E. R., XIE, Y. Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.67, n.4, p.475-481, 1995

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.

BORGES, J. T., GUIMARÃES, J. R., EBERLIN, M. N. Determinação de trihalomentos em águas de abastecimento público utilizando a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry). IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, **Anais....**João Pessoa, PB: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 2001.

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.



BRASIL. Leis, decretos, etc... Resolução n 150, de 28 de maio de 1999, autoriza a inclusão da substância ácido dicloroisocianúrico e seus sais de sódio e potássio no Anexo II - item 2, como princípio ativo autorizado para uso em formulações de produtos destinados a desinfecção de água para consumo humano, da Portaria 152, de 26 de fevereiro de 1999, publicada no Diário Oficial da União em 1º de março de 1999. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 01 jun. 1999. Secção 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. Secção 1.

BRASIL. Leis, decretos, etc... Resolução – RDC n 77, de 16 de abril de 2001, Considerando a necessidade de atualizar as normas e procedimentos referentes ao registro de produtos saneantes domissanitários e outros de natureza e finalidades idênticas, bom base na Lei 6306/76 e seu Regimento Decreto 79.094/77, de 1977. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 17 abril 2001a. Secção 1.

BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R. et al. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water, **Environmental Letters**, v.10, n.3, p.205-213, 1975.

CANTOR, K. P., LYNCH, C. F., HILDESHEIM, M. E., DOSEMECI, M., LUBIN, J., ALAVANJA, M., CRAUN, G. Drinking water source and chlorination byproducts. I. Risk of bladder cancer. **Epidemiology**, v.9, p.21-28, 1998.

CANTOR, K. P., LYNCH, C. F., HILDESHEIM, M. E., DOSEMECI, M., LUBIN, J., ALAVANJA, M., CRAUN, G. Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa. III. Risk of brain cancer. **Am. J. Epidemiology**, v.150, p.552-560, 1999.

CARSWELL, J. K., CLARK, M. R., DORSEY, P. et al. Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water. In: CONFERENCE ON WATER CHLORINATION: Environmental Impact and Health Effects, 2, 1977, Gatlinburg. **Anais....** Gatlinburg: Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency - EPA, 1977. p.1-84.

CESAMA. **Análises de Trihalometanos na ETA Poço Dantas**. labcesam@powerline.com.br, 17 de maio de 2002. Enviado as 17h03min. Mensagem para: Jorge Macedo (j.macedo@terra.com.br)

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**, 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991. p. 131-151.

EWG. **Tap water chemical risky for the pregnant – US study**. Capturado em 14 de Janeiro de 1999. Online. Disponível na internet <http://www.ewg.org/news/story.php?id=487>



FERREIRA FILHO, S.S. Remoção de Compostos Orgânicos Precursores de Subprodutos da Desinfecção e seu Impacto na Formação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento. **Revista. Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.1 jan/mar e n.2 abr/jun, 2001.

FERREIRA FILHO, S. S., HESPANHOL, I., PIVELI, R. P. Aplicabilidade do dióxido de cloro no tratamento de águas de abastecimento. In: ABES - 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental – ABES, 2003.

FIGUEIREDO, R. F., PARDO, S. D. A., CORAUCCI FILHO, B., Fatores que influenciam a formação de trihalometanos em águas de abastecimento. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 20. 1999, Rio de Janeiro. **Anais.....**, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 1999, p.1362-1368.

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.

HAMMOND, B. G., BARBEE, S. J.; INOUE, T., et al. A Review of Toxicology Studies on Cyanurate and its Chlorinated Derivates. **Environmental Health Perspectives**, v.69, p.387-298, 1986.

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

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

HIDROALL, **AVICLOR – Ácido tricloro iso cianúrico em tabletes**. CAMPINAS: HidroAll Ltda., 1p., sd. (Boletim Técnico)

HILDESHEIM, M. E., CANTOR, K. P., LYNCH, C. F., DOSEMECI, M., LUBIN, J., ALAVANJA, M., CRAUN, G. Drinking water source and chlorination by-products. II. Risk of colon and rectal cancers. **Epidemiology**, v.9, 29-35, 1998.

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

JOHNSON, J. D., JENSEN, J. THM and toxicity formation - routes, rates and precursores. In: AWWA SEMINAR PROCEEDINGS - STRATEGIES FOR THE CONTROL OF TRIHALOMETHANES, 1983, Las Vegas. **Anais....** Las Vegas: American Waters Works Association - AWWA, 1983. p.1-21.

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, 1971. p.158-224.

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

LEVER INDUSTRIAL. **Sumaveg –Hazard classification**. London: Unilever U.K. Central Resources Limited. 4p. Abril/1995.



MACÊDO, J. A. B., **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e Indústria de Alimentos**. Viçosa, MG. 90p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.

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

MACÊDO, J. A. B., BARRA, M. M. Derivados clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias. In: SIBESA - VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2002, Vitória. **Anais...** Vitória: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental – ABES, 2002.

MACEDO, J. A. B., **Introdução a Química Ambiental**. Belo Horizonte: Macedo, 487p. 2002.

MACÊDO, J. A. B. **Piscinas – Água & Tratamento & Química**. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2003. 235p.

MACNEAL, T. P., HOLLIFIELD, H. C., DIACHENKO, G. W., Survey of trihalomethanes and other volatile chemical contaminants in processed foods by purge-and-trap capillary gas chromatography with mass selective detection. **Journal of AOAC International**, v.78, n.2, p.391-397, 1995.

MAIERÁ, N. **Piscinas – litro a litro**. São Paulo: Mix Editora Ltda. sp., 2000.

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

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or bromodichloromethane**. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1987. 182p.

MELNICK, R. L. **Toxicology and carcinogenesis studies or tribromomethane (bromofórmio)**. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1989. 194p.

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.

MOTA FILHO, C. R.; FREITAS, J. W., PÁDUA, V. L. Desempenho da filtração direta descendente em função da granulometria do meio filtrante, da dosagem de coagulante e da dosagem de pré-oxidante. In: ABES - 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental – ABES, 2003.

NSF. **NSF Certified Products – Public Water Supply Treatment Chemicals**. Capturado em 09/04/2002. Online. Disponível na Internet em <http://www.nsf.org/Certified/PwsChemicals/Listings.asp?Company=34810&Standard=060>

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

OLIVEIRA, A. C., FERREIRA FILHO, S. S. Minimização da formação de trihalometanos em águas de abastecimento. In: ABES - 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental – ABES, 2003.

OXYCHEM. ACL 90EUP **Chloraniting Composition**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 20p., 2001.



PASCHOALATO, C. F. P. R., BERNARDO, L. D., FERREIRA, J. F. Demanda de cloro e permanganato de potássio para oxidação de substâncias húmicas e avaliação da formação de trihalometanos em água. In: ABES - 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental – ABES, 2003.

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

ROOK, J., EVANS, S., Renoval of trihalomethane precursors from surface waters using weak base resins. **Journal American Water Works Association**, v.9, n.71, p.520-524, 1979.

SAMPAIO PEREIRA, A. M., **Detecção espectrofotométrica de trihalometanos em águas de abastecimento público**. Porto Alegre: UFRGS, 1989. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989.

SANTOS, C. L. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público**. São Paulo: USP, 1988. 217p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, 1988.

SANTOS FILHO, D. F. S. **Tecnologia de tratamento de água**. São Paulo: Nobel, 1985. 251p.

SYMONS, J. M., STEVENS, A. A., CLARK, R. M. et al., **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1981. 289p.

TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Disinfection byproducts (DBP) and their developmental hazards and/or risks to human health**. Virgínia: The Chlorine Chemistry Council. 36p., July 1999.

TARDIFF, R. G., HUBNER, R. P., GALIK, S. A., McGRORY, N., LOWENSTEIN, J. **Estimation of health risks and safety form exposures to chlorine and chloroform for swimmers in pools**. Maryland: National Association of Gas Chlorinators, Chlorine Chemistry Council, California International Chemical Company. 62p., November 2000.

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

TOMINAGA, M. Y., MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v.33, n.4, p.413-421, Agosto 1999.

TROLI, A. C.; IDE NOBOYOSHI. C.; SILVEIRA, PALHANO, F. M. M. S.; MATTA, M. H. R. 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*. IN: **2º. Simpósio de Recursos Hídricos do Centro Oeste** - Campo Grande – MS, 23 a 26 de Julho de 2002.

USPIRG. **Chlorine byproducts in tap water put 137,000 U.S. pregnancies at risk of miscarriage, birth defects**. Online. Capturado em 14 de Janeiro de 2001. Online. Disponível na internet <http://uspirg.org/newsroom/enviro/020108toxic.htm>

YOON, J., JENSEN, J. N. Chlorine transfer from inorganic monochloramine in chlorinated wastewater. **Water Environment Research**, v.67, n.5., p.842-847. July/Aug. 1995.



WINDHAM G. C., WALLER. K., ANDERSON, M., FENSTER, L., MENDOLA, P., SWAN, S.
Chlorination by-Products in Drinking Water and Menstrual Cycle Function. **Environ Health
Perspect**: doi:10.1289/ehp.5922, 2003.