

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LIVIA VIANA DE GODOY FERNANDES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS HALOGENADOS EM
ÁGUAS FLUVIAIS TRATADAS COM DICLOROISOCIANURATO E
HIPOCLORITO DE SÓDIO PARA CONTROLE DO MEXILHÃO
DOURADO (*Limnoperna fortunei*)**

NITERÓI

2009

LIVIA VIANA DE GODOY FERNANDES

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS HALOGENADOS EM ÁGUAS FLUVIAIS TRATADAS COM DICLOROISOCIANURATO E HIPOCLORITO DE SÓDIO PARA CONTROLE DO MEXILHÃO DOURADO (*Limnoperna fortunei*)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre: Área de Concentração Química Analítica

Orientadora: Prof^a Dr^a. SILVANA VIANNA RODRIGUES

NITERÓI

2009

LIVIA VIANA DE GODOY FERNANDES

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS HALOGENADOS EM ÁGUAS FLUVIAIS TRATADAS COM DICLOROISOCIANURATO E HIPOCLORITO DE SÓDIO PARA CONTROLE DO MEXILHÃO DOURADO (*Limnoperna fortunei*)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre: Área de Concentração Química Analítica.

Aprovada em Janeiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a. SILVANA VIANNA RODRIGUES – Orientadora
UFF

Prof. Dr. Josino Costa Moreira
Fiocruz

Prof. Dr. Emanuel Vieira da Silva Filho
UFF

NITERÓI

2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço pelos apoios financeiros e de infra-estrutura fornecidos pelas seguintes instituições: UFF, IEAPM, CNPq e Hidrelétrica Binacional de Itaipu.

Agradeço aos parentes e amigos que de alguma forma me ajudaram para concluir esta fase da vida. Esta ajuda foi muitas vezes braçal na bancada, sem a qual seria muito difícil terminar meus experimentos. Porém, a ajuda que mais sou grata é o apoio emocional, o carinho e a presença, sem a qual seria impossível acabar essa dissertação.

Agradecimento especial a tia Suely, tio Antônio e Simone que me acolheram me dando mais do que um teto e comida, mas, principalmente, uma família. Aos meus pais, claro, que me apóiam sempre, tendo até dificuldades de ver quando eu estou errada. À Silvana que sempre foi muito mais que uma orientadora para mim e esteve presente em muitos momentos importantes da minha vida, tornado-se quase parte da família. Espero que a vida nos permita estarmos sempre em contato. Você é uma pessoa muito querida.

Não posso deixar de fazer um agradecimento “super-hiper-especial” para Adriana, Gilmar, Iana e Sávio pela grande ajuda e companheirismo no laboratório e, sem dúvidas, na minha vida pessoal.

Agradeço à vida por ter me proporcionado a convivência com pessoas tão maravilhosas! Obrigada!

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	11
1.1 - Problemática do mexilhão dourado	11
1.2 - O Programa de Pesquisa para Controle do Mexilhão Dourado (<i>Limnoperna fortunei</i>) nas Águas Jurisdicionais Brasileiras.....	13
1.3 - Métodos de controle do mexilhão dourado	14
2 – OBJETIVOS	15
2.1 - Objetivo geral	15
2.2 - Objetivos específicos.....	15
2.3 – Justificativa	15
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 - Dicloroisocianurato de sódio.....	16
3.1.1 - Estruturas e Reações.....	17
3.1.2 - Toxicidade dos cianuratos	20
3.2 - Alguns conceitos importantes.....	21
3.3 – Subprodutos gerados por cloração da água	22
3.3.1 - Matéria orgânica X trihalometanos.....	23
3.3.2 - Fatores que influenciam a formação de trihalometanos.....	25
3.3.3 - Toxicidade e epidemiologia dos subprodutos gerados com a cloração da água	25
3.4 - Legislação	26
4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1. Uso do dicloroisocianurato de sódio	26
4.1.1 Tratamento de água	26
4.1.2 - Desinfecção de vegetais crus para salada.....	27
4.1.3 - Indústria alimentícia	28
4.1.4 - Desinfecção hospitalar.....	28
4.1.5 - Uso odontológico	29
4.1.6 - Determinação do dicloroisocianurato de sódio	30
4.2 – Hipoclorito de sódio	30
4.2.1 - Toxicidade e epidemiologia.....	30
4.2.2 - Casos.....	31
4.3 – Subprodutos gerados pela cloração da água	32
4.3.1 - THM's x Matéria orgânica	32
4.3.2 - Controle	33
4.3.3 - Cinética.....	33
5 – METODOLOGIA.....	34
5.1 - Metodologia utilizada para os testes ecotoxicológicos com o Mexilhão Dourado.....	34
5.2 - Coleta de água	34
5.3 - Tratamento e análise das amostras.....	34
5.3.1 - Determinação de Carbono orgânico dissolvido (DOC)	34
5.3.2 - Determinação de brometo, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato.....	35
5.3.3 – Determinação de cloro livre.....	35
5.3.4 – Extração e quantificação dos THM's	35
5.3.4.1 – Descontaminação do material.....	35
5.3.4.1.1 – Descontaminação da vidraria	35
5.3.4.1.2 - Descontaminação dos reagentes.....	36

5.3.4.2 - Extração líquido-líquido.....	36
5.3.4.3 – Condições cromatográficas.....	37
5.3.4.4 – Controle da qualidade.....	37
5.3.4.5 – Curva analítica.....	38
5.3.4.6 – Cálculo de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ).....	39
5.4 - Potencial de formação de THMs.....	39
5.5 – Experimentos básicos.....	39
5.5.1 – Teste de filtração.....	40
5.5.2 – Teste de avaliação dos dechloradores.....	40
5.6 - Experimento final.....	41
6 – RESULTADOS.....	43
6.1 – Testes ecotoxicológicos com o mexilhão dourado.....	43
6.2 Teste de potencial de formação de trihalometanos (PFT) para os dois cloradores com a água de Itaipu.....	43
6.3 - Experimentos básicos.....	44
6.3.1 - Testes de filtração.....	44
6.3.2 - Teste da escolha de qual dechlorador deveria ser usado para construção da curva de calibração.....	45
6.4 – Experimento final.....	49
6.4.1 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (DOC).....	49
6.4.2 - Determinação de brometo, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato.....	49
6.4.3 – Estudo da formação dos subprodutos halogenados resultantes da cloração da água.....	50
6.4.3.1 Curvas analíticas.....	53
6.4.3.2 – LD e LQ.....	54
6.4.3.3 – Tempos de reação de cloração.....	55
6.4.3.4 - Determinação de cloro livre.....	57
6.4.3.5 – Estudo da formação de DBPs.....	57
7. DISCUSSÃO.....	66
7.1 – Testes ecotoxicológicos com o mexilhão dourado.....	66
7.2 Adaptação do método original.....	66
7.3 - Formação de sub-produtos da cloração nas águas da Hidrelétrica de Itaipu.....	67
7.3.1 - Carbono orgânico e potencial de formação de THMs.....	67
7.3.2 - Estudo da formação de sub-produtos da cloração.....	67
7.3.2.1 - Quantidade e distribuição dos sub-produtos de cloração.....	67
7.3.2.2 - Estudo da formação dos principais DBPs observados.....	71
8 – CONCLUSÕES.....	88
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação do dicloroisocianurato de sódio com água.....	17
Figura 2: Reações de equilíbrio para o isocianurato e cianuratos clorados (adaptado de OCC, 1997).....	18
Figura 3: Distribuição das espécies químicas em uma solução de DCIS de 1,0 mg/L de cloro livre (adaptado de OCC, 1997)..	20
Figura 4: Adição de derivado clorado em água que possui compostos orgânicos e amônia (adaptada de MACEDO, 2004).	22
Figura 5: A „reação do halofórmio“, a partir de metil-cetonas (adaptada de TIEFEL e GUTHY, 1997).	24
Figura 6: Gráfico das curvas de calibração do clorofórmio utilizando NH ₄ Cl e Na ₂ SO ₃ como decloradores, para concentrações de clorofórmio de 0,05 a 200 µg/L na água.....	45
Figura 7: Gráfico das curvas de calibração do bromodiclorometano utilizando NH ₄ Cl e Na ₂ SO ₃ como decloradores, para concentrações de 0,05 a 200 µg/L (A) e 0,05 a 2 µg/L na água (B).	46
Figura 8: Gráfico das curvas de calibração do dibromoclorometano utilizando NH ₄ Cl e Na ₂ SO ₃ como decloradores, para concentrações de 0,05 a 200 µg/L (A) e 0,05 a 2 µg/L na água (B).	47
Figura 9: Gráfico das curvas de calibração do bromofórmio utilizando NH ₄ Cl e Na ₂ SO ₃ como decloradores, para concentrações de 0,05 a 200 µg/L (A) e 0,05 a 2 µg/L na água (B).	48
Figura 10: Análise cromatográfica da amostra com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.	51
Figura 11: Análise cromatográfica do padrão com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.	51
Figura 12: Análise cromatográfica da água bruta de Itaipu com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.	52
Figura 13: Distribuição dos analitos ao longo do estudo da formação de DBPs, utilizando os respectivos cloradores.	69
Figura 14: Distribuição dos THM's ao longo do estudo da formação de DBPs, utilizando os respectivos cloradores	70
Figura 15: Formação de DBP's após cloração com NaClO ou DCIS, (1 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)	74
Figura 16: Formação de DBP's após cloração com NaClO ou DCIS , (2,5 e 5 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)	75
Figura 17: Formação de DBP's, após cloração com NaClO ou DCIS , (7,5 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)	76
Figura 18: Formação do clorofórmio, para ambos os cloradores, nos diferentes níveis de concentração, representada por log c (µg/L) x log t (min).	77
Figura 19: Curva analítica para medir cloro livre.	79
Figura 20: Formação do TCM após cloração por NaClO e DCIS.	80
Figura 21: Formação do DCAN após cloração por NaClO e DCIS.	81
Figura 22: Formação do TCE após cloração por NaClO e DCIS.	82
Figura 23: Formação do CH após cloração por NaClO e DCIS.	83
Figura 24: Formação do TCNM após cloração por NaClO e DCIS.	84
Figura 25: Formação do TCP após cloração por NaClO e DCIS.	85
Figura 26: Formação da soma de todos os subprodutos halogenados após cloração por NaClO e DCIS.	86
Figura 27: Formação do TTHM após cloração por NaClO e DCIS.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Biocidas que poderiam ser testados para controle do mexilhão dourado.	14
Tabela 2: Resumo das constantes de equilíbrio e das constantes da taxa de reação para hidrólise de vários compostos clorados, a 25° C (adaptado de OCC, 1997).	20
Tabela 3: Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos.	23
Tabela 4: Concentração de cloro livre no experimento de cloração da água de Itaipu com hipoclorito de sódio para o estudo da formação de DBPs.	41
Tabela 5: Concentração de cloro livre no experimento de cloração da água de Itaipu com dicloroisocianurato de sódio para o estudo da formação de DBPs.	42
Tabela 6: Relação dos tempos do experimento de estudo da formação de subprodutos da cloração da água.	42
Tabela 7: Determinação de Carbono Orgânico nas águas coletadas na Hidrelétrica de Itaipu.	43
Tabela 8: Concentração ($\mu\text{g/L}$) dos THM's no teste de PFT.	44
Tabela 9: Curva de calibração usada no experimento de potencial de formação de THM's.	44
Tabela 10: Teste de filtração com a água de Juturnaíba.	45
Tabela 11: Concentração (mg/L) de carbono orgânico na água de Itaipu utilizada para o estudo da formação de DBPs.	49
Tabela 12: Concentração (mg/L) dos íons na água de Itaipu coletada para o estudo da formação de DBPs.	49
Tabela 13: Numeração, sigla, nomenclatura, tempo de retenção e ordem de eluição dos subprodutos halogenados de cloração.	50
Tabela 14: Equações das curvas analíticas utilizadas no estudo da formação de DBPs.	53
Tabela 15: Comparação entre LQ, LD, LC e LD do EPA ($\mu\text{g/L}$).	55
Tabela 16: Tempo (min) de cloração e seu correspondente em log para o estudo da formação de DBPs.	56
Tabela 17: Formação dos subprodutos halogenados ($\mu\text{g/L}$) em diferentes tempos e concentrações de cloração com NaClO .	60
Tabela 18: Formação dos subprodutos halogenados ($\mu\text{g/L}$) em diferentes tempos e concentrações de cloração com DCIS.	63
Tabela 19: Comparação entre os resultados obtidos com os de Sorlini <i>et al</i> (2005).	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(1) TCM	Triclorometano ou clorofórmio
(10) 2-TCEA	1,1,2-Tricloroetano
(11) TDNM	Tricloronitrometano ou Cloropicrina
(12) DBCM	Dibromoclorometano
(13e14) BCAN e DBE	Bromocloroacetoneitrila e 1,2-Dibromoetano
(15) TECE	Tetracloroetano ou Tetracloroetileno
(16) TCP	1,1,1-Tricloropropanona
(17) TBM	Tribromometano ou Bromofórmio
(18) DBAN	Dibromoacetoneitrila
(19) TCPO	Tricloropropano
(2) 1-TCEA	1,1,1-Tricloroetano
(20) DBTCP	1,2-Dibromo-3-cloropropano
(3) TCC	Tetracloroeto de Carbono
(4) TCAN	tricloroacetoneitrila
(5) DCAN	Dicloroacetoneitrila
(6) BDCM	Bromodiclorometano
(7) TCE	Tricloroetano ou Tricloroetileno
(8) CH	Hidrato de cloral
(9) DCP	1,1,1-Dicloropropanona
COD ou DOC	carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	carbono orgânico total
DBP's	Subprodutos de desinfecção
DCIS	dicloroisocianurato de sódio
Dicloro	dicloroisocianurato de sódio
GC/DCE	cromatografia gasosa com detector de elétrons
Hipo	hipoclorito de sódio
IEAPM	Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
LC	limite da curva
LC 50	Concentração letal para 50% dos organismos
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
NaClO	hipoclorito de sódio
ND	não detectada
PFT	potencial de formação dos trihalometanos
Σ	soma
S/N	relação sinal e ruído
THM	trihalometano
TTHM	trihalometanos totais

RESUMO

Como forma de minimizar a bioincrustação do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) em tubulações de resfriamento de usinas hidrelétricas, pode-se lançar mão da cloração da água, que no entanto gera subprodutos de desinfecção (DBP's) halogenados tóxicos para o homem e para o ecossistema. Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar quanto de DBP's seria produzido com a cloração da água da Hidrelétrica de Itaipu e se essa concentração estaria dentro do limite da Legislação Brasileira para efluentes de 1,0 mg/L, comparando-se a cloração com dois biocidas diferentes: o NaClO (hipoclorito de sódio) e o DCIS (dicloroisocianurato de sódio). O outro objetivo foi observar a formação dos subprodutos halogenados em diferentes tempos, uma comparação quali/quantitativa, utilizando-se os dois tipos de cloradores em diferentes concentrações (1, 2.5, 5, 7.5 mg/L). Observou-se que o NaClO e o DCIS têm o mesmo potencial de formação de trihalometanos (THM's) para a água de Itaipu. Num período de 3 dias de reação, NaClO gerou maior quantidade de subprodutos halogenados do que DCIS. Este comportamento sugere que, em águas naturais, existam precursores na formação de DBPs que não seguem o mesmo mecanismo da clássica "reação do halofórmio". Não foi detectado brometo na água de Itaipu utilizada para o experimento de cloração e o TOC (carbono orgânico total) foi de 4 mg/L. Vinte subprodutos halogenados foram estudados, dentre eles os THM's. As espécies mais abundantes, formadas com ambos os cloradores, foram o clorofórmio (TCM) - cerca de 60% - e a dicloroacetona (DCAN) - cerca de 20-30%, seguidos por tricloropropanona (TCP), tricloroeteno (TCE) e hidrato de cloral (CH). A concentração de TCM correspondeu a cerca de 90% dos THM's totais. A distribuição das espécies parece não ser influenciada pelas diferentes concentrações de cloração. Para a cloração da tubulação da hidrelétrica, o DCIS seria vantajoso por ser menos corrosivo, no entanto, como a taxa de hidrólise de NaClO é maior do que a do DCIS (meias vidas de cerca de 0,02 e 0,24 s, respectivamente), ambos gerando o ácido hipocloroso, e o tempo de residência nas tubulações da hidrelétrica é de cerca de 15 min, indica-se a necessidade de testes rápidos de sua ação como biocida em larvas do mexilhão dourado.

PALAVRAS-CHAVE: dicloroisocianurato de sódio, hipoclororito de sódio, trihalometanos, *Limnoperna fortunei*.

ABSTRACT

As an alternative to minimize golden mussle (*Limnoperna fortunei*) bioincrustation inside cooler tubing from hydroelectric power plants, chlorination of water can be used. Unfortunately, it produces halogenated disinfection by-products which are toxic for human beings and ecosystems. One of the aims of the present work was to evaluate the amount of the main DBP's formed by chlorination of water from Itaipu hydroelectric power plant and if these concentrations would be below the limit of 1,0 mg/L established by Brazilian legislation for effluents. Chlorination with two different biocides was compared: NaClO (sodium hypochlorite) and DCIS (sodium dichloroisocyanurate). Another objective was to observe the formation of DBP's during different times of reaction, a quali- /quantitative comparison, using both kinds of chlorinators, in different levels (1, 2.5, 5, 7.5 mg/L). NaClO and DCIS showed equivalent trihalomethane (THM) formation potential for Itaipu water. In a three days period of reaction, NaClO generated a larger amount of DBP's than DCIS. This behavior suggests that, in natural waters, there are precursors involved, in DBP's formation which don't follow the classic mechanism of the "haloform reaction". Bromide was not detected in the water from Itaipu utilized for the chlorination experiment and the total organic carbon (TOC) was 4 mg/L. Twenty halogenated by-products were studied, among them the THM's. The most abundant species, formed with both chlorinators, were chloroform (TCM) – about 60% - and dichloroacetonitrile (DCAN) – about 20-30%, followed by trichloropropanone (TCP), trichloroethene (TCE) and chloral hydrate (CH). The TCM concentration corresponded to about 90% of the total THM's. The distribution of the species seems not to be influenced by the different chlorine concentrations. For the chlorination of the hydroelectric pipe water, DCIS would be better because it's less corrosive. However, since NaClO hydrolysis rate is higher than DCIS' (half lives about 0,02 and 0,24 s, respectively), both generating hypochlorous acid, and since the resident time inside the hydroelectric pipes is about 15 min, short-time tests for biocide efficiency against golden mussel larvae could be done with both biocides.

KEYWORDS: sodium dichloroisocyanurate, sodium hypochlorite, trihalomethane, *Limnoperna fortunei*.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Problemática do mexilhão dourado

A invasão de espécies exóticas é uma imensa ameaça à integridade dos ecossistemas aquáticos.

O uso de água de lastro para conferir aos navios estabilidade e capacidade de manobra é o maior responsável pela dispersão de organismos aquáticos.

O *Limnoperna fortunei* (DUNKER, 1857), conhecido popularmente como mexilhão dourado, é uma espécie de água doce, originário da China, Laos, Camboja, Vietnã, Indonésia e Tailândia. Nos últimos 30 anos foi introduzida no Japão, Taiwan e América do Sul por água de lastro em forma larval (OLIVEIRA et al., 2006).

Segundo Pastorino et al. (1993), o primeiro registro desta espécie na América do Sul foi no Rio da Prata, balneário de Bagliardi (34°55'S, 57°59'W), próximo de Buenos Aires, Argentina, em 1991. A introdução teria ocorrido com água de lastro de navios provenientes do sudeste da Ásia (Coréia e China, Taiwan e Tailândia), uma vez que a época do aparecimento da espécie na Argentina coincidiu com os picos mais altos de intercâmbio comercial entre aqueles países (DARRIGRAN et al., 1995). O mexilhão dourado invadiu o Brasil pela Bacia do Prata, aproveitando as vias navegáveis do Paraná, auxiliado pelos barcos em cujos cascos costuma aderir-se. Em seguida, invadiu o rio Paraguai alcançando o Pantanal. Em 2001, foi registrado em Itaipu e, subindo o rio Paraná, alcançou as usinas hidrelétricas de Porto Primavera em 2002, Jupiá em 2003, e em 2004, Ilha Solteira e Barra Bonita, no Tietê, em São Paulo (MANSUR et al., 1999; ZANELLA et al., 2002).

O *Limnoperna fortunei* é um molusco bivalve, possuindo duas conchas simétricas articuladas. Os adultos são dióicos (havendo indivíduos machos e fêmeas), sendo que dois terços da população são constituídos por fêmeas que se reproduzem pelo menos uma a duas vezes por ano (MORTON, 1991; MAGARA, 2001). Segundo Cataldo e Boltovskoy (2000), na região próxima à foz do rio Paraná, esta espécie produz larvas durante nove meses do ano, chegando a apresentar densidades larvais acima de 20.000 indivíduos/m³. Estes indivíduos vivem cerca de dois a três anos, sendo a maturação sexual alcançada ainda no primeiro ano de vida. A fecundação ocorre externamente dando origem a uma larva nadante (véliger)

capaz de colonizar rapidamente novos ambientes aquáticos (RICCIARDI, 1996). Possui grande plasticidade fenotípica, comportamento gregário e ampla tolerância ambiental (RICCIARDI, 1998). Por exemplo, segundo Greenberg e Subhedar (1982) esta espécie é capaz de tolerar concentrações desde água destilada até soluções contendo 20% de água do mar. Além disso, esta espécie é capaz de manter grandes populações em estuários (CATALDO, 2000). O *L. fortunei* possui uma estrutura protéica chamada bisso, que o torna capaz de se fixar em vários tipos de substratos duros (RICCIARDI, 1998; SOLÁ, 2000). Todas essas características, comuns a espécies invasoras de moluscos que se tornam pragas (VON RÜKERT, 2004), fazem deste bivalve uma espécie causadora de grandes prejuízos econômicos e ambientais nas regiões onde foi introduzido.

Segundo Darrigran (2000), o alto poder reprodutivo e a falta de inimigos naturais, propiciam ao mexilhão-dourado a formação de grandes aglomerados, causando macro-incrustação, que reduz a passagem de água no interior das tubulações, com decréscimo de velocidade do fluxo por fricção, causa entupimentos nos sistemas coletores de água pelo acúmulo de conchas vazias e também a contaminação da água pela mortandade e deterioração em massa. Esses fatores causam ainda a oclusão de bombas, filtros e sistemas de refrigeração de indústrias. O custo da manutenção dessas tubulações e equipamentos torna-se muito maior. Perdas financeiras foram constatadas junto a comunidades de pescadores devido à queima dos motores dos barcos, rupturas das redes, perda na pesca, como também nos clubes de moto náutica e vela do município de Porto Alegre, considerando gastos que chegam a um valor aproximado de R\$ 1.000.000,00 anuais com pinturas anti-incrustantes e manutenção. Perdas maiores vêm sendo constatadas nas usinas hidroelétricas, onde o molusco invasor, uma vez presente, forma em poucos meses grandes aglomerados que causam entupimentos de filtros e encanamentos especialmente nos trocadores de calor. As paradas de turbinas para a remoção do molusco são cada vez mais freqüentes em Itaipu, Porto Primavera, Ilha Solteira. Impactos muito semelhantes há na América do Norte causado pelo mexilhão zebra (*Dreissena polymorpha* Pallas (1771)). A pesquisa em relação ao mexilhão zebra está muito mais avançada e pode servir de comparativo e indicativo para controle do mexilhão dourado.

Uma das opções para o controle do mexilhão dourado dentro de tubulações de resfriamento de usinas hidrelétricas é o uso de um biocida que impeça o seu

crescimento. Na verdade, este biocida terá que impedir a fixação ou o crescimento das larvas de mexilhão dourado nas paredes internas dessas tubulações. Porém, não se conseguiu ainda a reprodução desse organismo em laboratório e a manutenção das larvas em laboratório para pesquisa não é viável. Os experimentos para avaliar a mortalidade das larvas com determinado produto teriam que ser feitos com larvas coletadas no meio ambiente, continuamente, ou experimentos feitos no próprio local, ou seja, na própria hidrelétrica. Mexilhões adultos podem ser mantidos por certo tempo em laboratório, permitindo o desenvolvimento de alguns estudos.

Seja qual for o método de controle para uma espécie, este método deve ser eficiente, economicamente viável e ecologicamente seguro. No caso dos biocidas é importante investigar a toxicidade do produto e dos subprodutos gerados no meio, tanto para o ser humano quanto para o ecossistema.

1.2 - O Programa de Pesquisa para Controle do Mexilhão Dourado (*Limnoperna fortunei*) nas Águas Jurisdicionais Brasileiras

Este Programa foi criado pelo Ministério do Meio Ambiente com o intuito de controlar o crescimento e a dispersão do Mexilhão Dourado no Brasil. O Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) foi o executor do projeto. O financiador foi o CNPq. O período do Programa foi do início de 2006 ao final de 2007. O Programa foi composto por cinco subprojetos: 1) Distribuição, estrutura populacional, crescimento e mortalidade do mexilhão dourado no Brasil, 2) Controle químico e físico do mexilhão dourado, 3) Tintas anti-incrustantes no controle do mexilhão dourado, 4) Avaliação de risco de re-introdução do mexilhão dourado e de outras espécies de água doce, via água de lastro, 5-Identificação de genes de perfis de expressão gênica em *Limnoperna fortunei*. Diversas instituições de pesquisa e ensino participaram desse projeto, o que tem gerado monografias, dissertações de mestrado e teses de doutorado.

Esta dissertação de mestrado está inserida no subprojeto 2, que tem como objetivo testar substâncias químicas que atuam como biocidas para o mexilhão dourado.

1.3 - Métodos de controle do mexilhão dourado

Para o controle do mexilhão dourado faz-se necessário uma política de educação ambiental e uma legislação mais específica em prática. Seria necessário um controle da água de lastro e da limpeza dos cascos dos barcos e seus acessórios para não haver disseminação nem reintrodução da espécie. Para matar o mexilhão dourado, seja na água como larva, seja incrustado em alguma superfície, lança-se mão de diferentes métodos físicos e químicos, que podem ser usados dentro de tubulações de hidrelétricas, em estações de tratamento de água e esgoto, dentro de tanques de lastro ou na limpeza de cascos e acessórios de embarcações.

Os métodos físicos que poderiam ser usados são: radiação UV, calor, descarga elétrica, ultra-som, limpeza mecânica, filtração.

O método químico utilizado é o uso de substâncias químicas como biocidas. A Tabela 1 mostra alguns exemplos.

Tabela 1: Biocidas que poderiam ser testados para controle do mexilhão dourado.

NÃO CLORADOS	CLORADOS	
	INORGÂNICOS	ORGÂNICOS
	dióxido de cloro hipoclorito de sódio	ácido tricloroisocianúrico dicloroisocianurato de sódio cloramina T cloramina B

É importante ressaltar que o método a ser escolhido depende da finalidade de seu uso. Além disso, é possível associar diferentes métodos para uma mesma finalidade.

Finalmente, vale lembrar que estes métodos químicos e físicos de controle do mexilhão dourado não são aplicáveis diretamente nos ecossistemas, uma vez que outras espécies também seriam afetadas.

2 – OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

Acompanhar quanto de subprodutos halogenados é produzido com a cloração de água bruta do Rio Paraná na Hidrelétrica de Itaipu em diferentes concentrações dos biocidas hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio em diferentes tempos de reação.

2.2 - Objetivos específicos

A) Acompanhar, em intervalos curtos e longos, num período que abrange 72 horas, a formação dos diferentes subprodutos halogenados, para diferentes concentrações de cada biocida. Seja qual for a finalidade do tratamento da água desta região, este estudo poderá sugerir, em cada caso, quanto de subproduto halogenado está sendo produzido e, dependendo do tipo de aplicação, quanto está sendo lançado como efluente nos ecossistemas fluviais.

B) Avaliar se as concentrações para cloração de água bruta testadas geram uma concentração de clorofórmio (TCM), tetracloreto de carbono (TCC) e tricloroeteno (TCE) inferior à permitida pela Legislação Brasileira para efluentes (CONAMA. res. 357 de 17 Março de 2005). Alertar sobre a limitação da Legislação Brasileira para efluentes que, dentre os subprodutos de desinfecção halogenados, só prevê limite para a concentração dos TCM, TCC, TCE e dicloroeteno (não foi analisado neste trabalho).

2.3 – Justificativa

Para o controle do mexilhão dourado dentro de tubulações de resfriamento de hidrelétricas, poder-se-iam usar pequenas concentrações de biocida não contínuas, mas, frequentes. Desta forma as larvas não teriam tempo de se fixarem nas paredes da tubulação e a concentração de biocida não seria tão alta, como seria necessário para matar mexilhões jovens e adultos. Além disso, quando se mata mexilhões dentro das tubulações, ainda há o trabalho de retirar os animais mortos. Enquanto que as larvas saem junto com a água. Um experimento preliminar foi feito com

animais adultos para estimar, aproximadamente, a concentração letal para 50% dos organismos (LC 50). Com base na LC50, estipularam-se concentrações um pouco menores para cloração de água bruta, já que seria para matar larvas, para serem testadas em um estudo de formação de subprodutos halogenados da cloração de água.

É importante avaliar a toxicidade, assim como o impacto ambiental seja ele qual for, de qualquer método para o controle de uma espécie, para o homem e para o meio ambiente. Seria necessária a avaliação da toxicidade do biocida e dos seus subprodutos formados. Este trabalho tem o objetivo de avaliar a quantidade de subproduto tóxico produzida com os biocidas hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio. O NaClO é largamente usado, de fácil acesso e custo baixo, e, por isso, na prática, o de primeira escolha para o combate do mexilhão dourado nas hidrelétricas. O DCIS vem como uma alternativa para o NaClO, uma vez que o DCIS libera gradativamente o ácido hipocloroso (HClO), podendo produzir uma quantidade menor de THM's. O dicloroisocianurato de sódio é a única substância química, além do NaClO, permitida pela legislação brasileira (Resolução 150 de 28 de Abril de 1999) para tratamento água para abastecimento público.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - Dicloroisocianurato de sódio

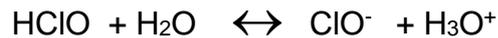
Os cloroisocianuratos são cloraminas orgânicas que contêm um, dois ou três átomos de cloro ligados aos átomos de nitrogênio do anel simétrico de triazina. (SAFAVI, 2003, apud KRIK-OTHMER, 1993). O ácido cianúrico é produzido pela polimerização da uréia a 2,4,6-trihidroxi-s-triazina (HAMMOND, 1986). Uma característica única dos cloroisocianuratos é permitirem que o cloro seja contido numa forma sólida, estável e seca; o anel triazínico do ácido cianúrico atua como um carreador do cloro. O princípio ativo de fato é o ácido hipocloroso liberado pelo sal, assim como em sais inorgânicos do hipoclorito, como o NaClO.

O DCIS possui diferentes formas de apresentação, como efervescente e em tabletes, que muitas vezes são mais convenientes que a líquida do NaClO. Além disso, o DCIS é que possui uma validade de 5 anos em climas temperados e tropicais, enquanto que, mesmo em uma garrafa opaca bem fechada, o NaClO tem

uma validade de 6 meses após aberta, pois a sua decomposição gera subprodutos indesejáveis (íons cloreto e clorato) (CLASEN, 2006).

3.1.1 - Estruturas e Reações

Tanto os cloroisocianuratos quanto os hipocloritos desinfetam a água por liberar cloro livre na forma de ácido hipocloroso (HClO). Por exemplo:



O dicloroisocianurato de sódio, na presença de água, libera duas moléculas de ácido hipocloroso e forma o isocianurato de sódio (Figura 1).

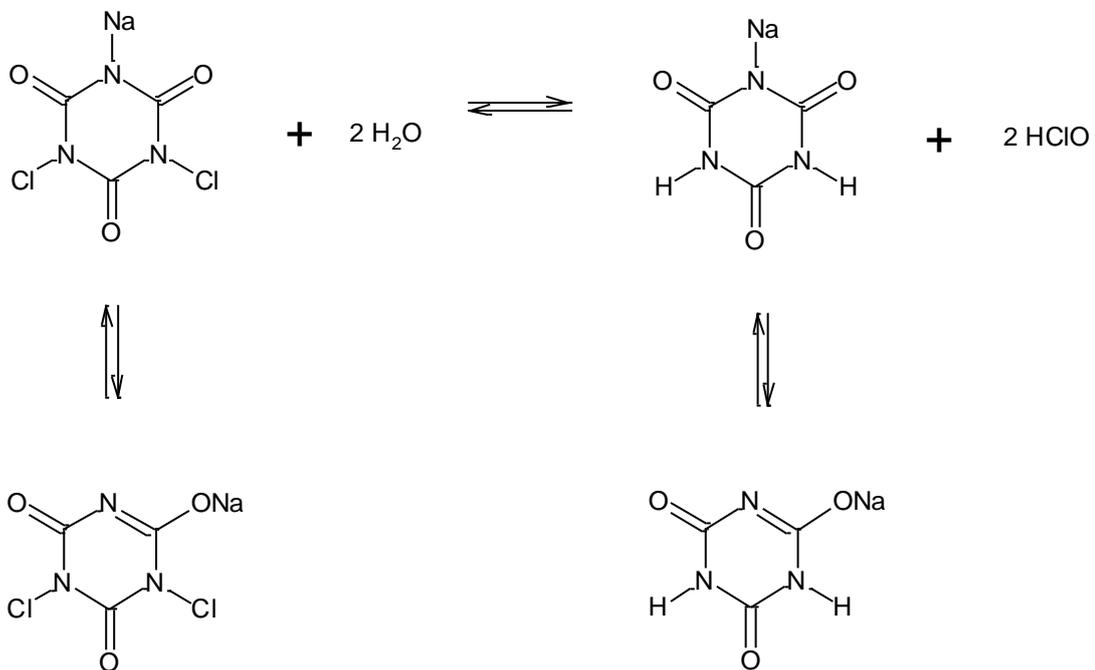


Figura 1: Reação do dicloroisocianurato de sódio com água.

Na figura abaixo não são mostrados HClO e H⁺. Todas as reações são rápidas e reversíveis.

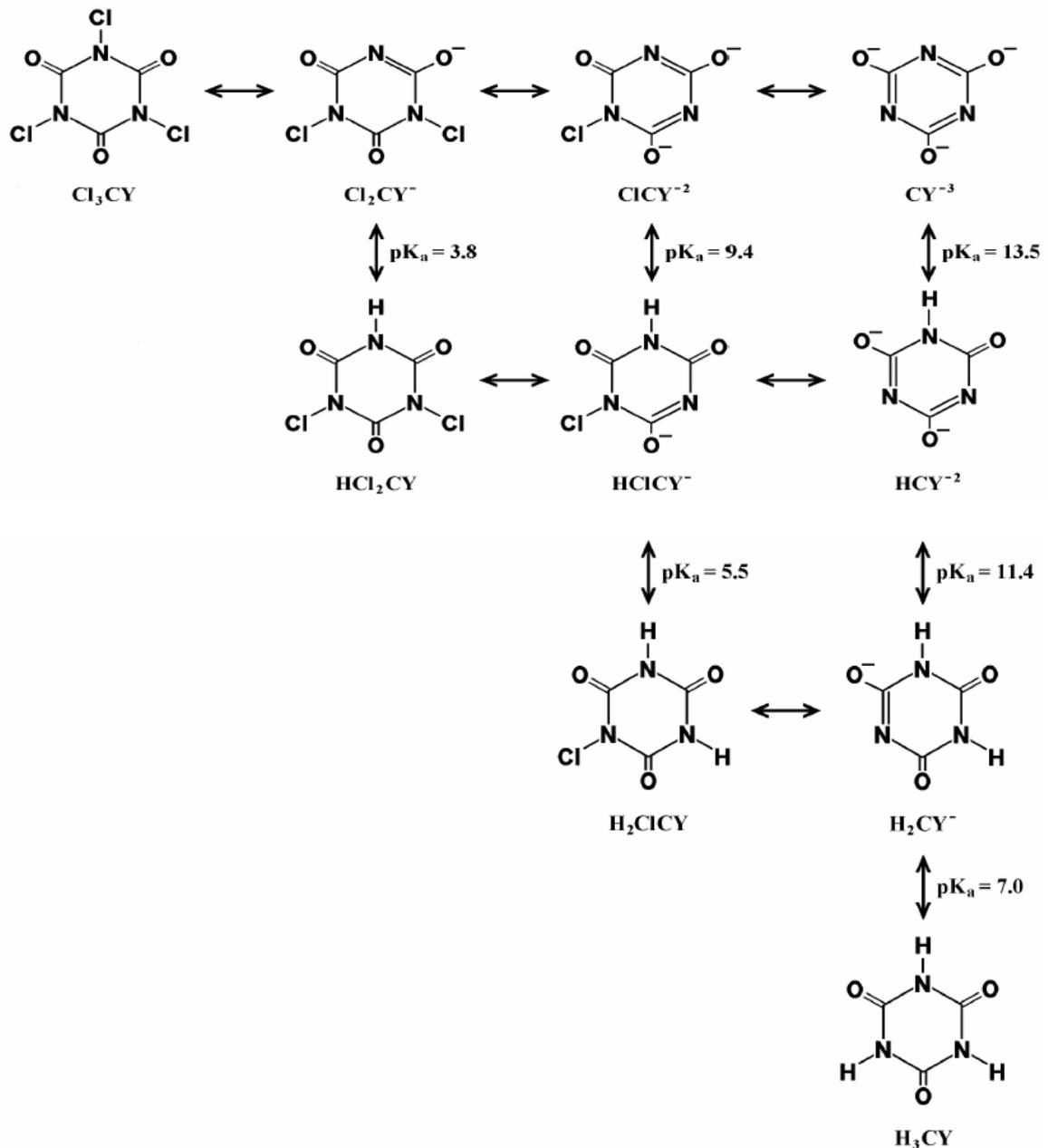


Figura 2: Reações de equilíbrio para o isocianurato e cianuratos clorados (adaptado de OCC, 1997).

Diferentemente do NaClO que libera todo o seu cloro como cloro livre, o dicloroisocianurato de sódio libera apenas, aproximadamente, 50%. O equilíbrio permanece como um “reservatório de cloro” na forma de isocianurato clorado. Quando o cloro livre é consumido o equilíbrio é perturbado, liberando imediatamente mais cloro livre do “reservatório”, até todo o cloro disponível ser consumido (CLASEN, 2006). O DCIS é um “estabilizador” do hipoclorito: não muda a quantidade de cloro livre. Ao contrário das aminas cloradas, por exemplo, que se

ligam mais fortemente ao cloro, de modo que o cloro passa de “livre” a “combinado”. (OCC,1997)

O dicloroisocianurato de sódio também oferece vantagem em relação ao NaClO em pH altos ou variáveis. O ácido hipocloroso é um ácido fraco, que tende a se dissociar na água com o aumento do pH: $\text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$

O cloro perde sua eficiência com o aumento do pH, devido à dissociação do ácido hipocloroso (CLASEN, 2006, apud HURST, 2001), uma vez que o poder de desinfecção se deve ao ácido hipocloroso e não ao hipoclorito. Enquanto 78% do cloro existe na forma ativa do ácido hipocloroso em pH 7, em pH 8 o nível cai para 26%. A capacidade do dicloroisocianurato de sódio continuar liberando quantidades significativas de ácido hipocloroso o permite operar numa larga faixa de pH (CLASEN, 2006, apud DYCHDALA, 2001).

Para concentrações dadas de cloro livre e isocianurato, a distribuição dos compostos químicos em solução pode ser calculada usando as constantes de hidrólise da Tabela 2 e as constantes de dissociação do ácido presentes na Figura 2. Figura 3 mostra um exemplo de distribuição quando se dissolve DCIS em água pura gerando 1,0 mg/L de cloro livre. Em um pH de 7,0, 4,8% do cloro livre está presente como HOCl, 26,8% estão presentes como HCICY⁻, 11,8% estão presentes como Cl₂CY⁻, 12,8% estão presentes como OCl⁻ e menos do que 1% está presente em outras formas. Deste modo, cerca de 61% estão presentes como cloro livre (HOCl ou OCl⁻) e cerca de 39% estão presentes como reserva de cloro. Figura 3 mostra que a exata forma do cloro livre disponível e o isocianurato dependem do pH (OCC, 1997).

Tabela 2: Resumo das constantes de equilíbrio e das constantes da taxa de reação para hidrólise de vários compostos clorados, a 25° C (adaptado de OCC, 1997).

Reaction	K_h (M)	forward rate constant (sec^{-1})	reverse rate constant ($\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$)
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}^2$	28.6	$2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
$\text{Cl}_3\text{CY} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl}_2\text{CY} + \text{HOCl}$	1.6×10^{-2}		
$\text{HCl}_2\text{CY} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CICY} + \text{HOCl}$	1.2×10^{-3}		
$\text{Cl}_2\text{CY}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCICY}^- + \text{HOCl}$	3.1×10^{-5}		
$\text{H}_2\text{CICY} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{CY} + \text{HOCl}$	8.5×10^{-5}		
$\text{HCICY}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CY}^- + \text{HOCl}$	2.4×10^{-6}	0.17	7.4×10^4
$\text{ClCY}^{-2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCY}^{-2} + \text{HOCl}$	1.3×10^{-7}	2.72	2.2×10^7
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HOCl}$	2.6×10^{-11}	1.9×10^{-5}	2.8×10^6

(M = mole/liter)

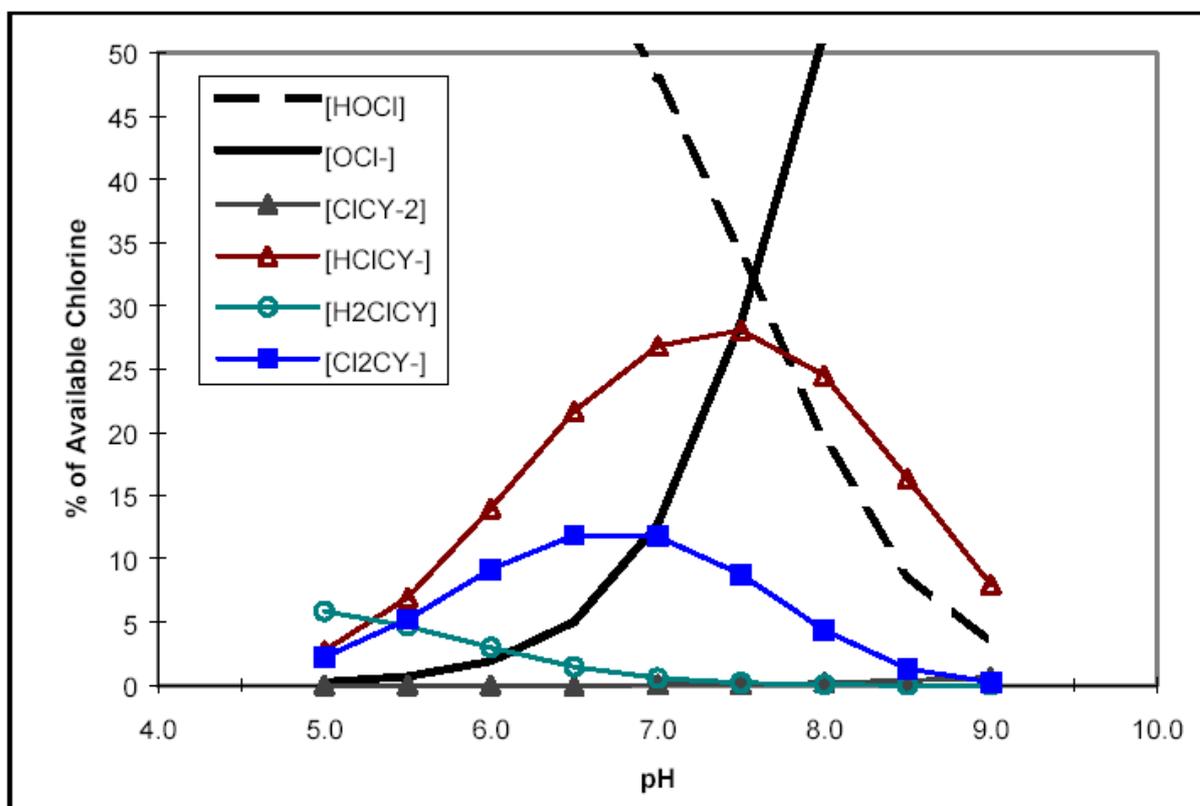


Figura 3: Distribuição das espécies químicas em uma solução de DCIS de 1,0 mg/L de cloro livre (adaptado de OCC, 1997)..

3.1.2 - Toxicidade dos cianuratos

Estudos de toxicidade aguda e de irritabilidade foram feitos avaliando a segurança da manipulação do produto seco. Esses estudos mostraram que

isocianuratos clorados são ligeiramente tóxicos e não são corrosivos. Testes crônicos e sub-crônicos também não encontraram nenhuma toxicidade. Estes compostos não são fetotóxicos, teratogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos. Isocianuratos clorados não são metabolizados no corpo nem bioacumulados (CLASEN, 2006), pois são estáveis *in vivo* devido à resistência do anel à hidrólise e degradações e conseqüentemente, são eliminados na excreta (principalmente urina). Não há risco de formação de cálculo renal, uma vez que o cianurato é rapidamente eliminado do corpo (HAMMOND, 1986).

3.2 - Alguns conceitos importantes

Uma parte do cloro adicionado à água reage com a matéria orgânica, chamada “demanda de cloro”. Outra parte do cloro, chamada de “cloro residual combinado”, reage reversivelmente com a amônia, formando as cloroaminas. As dicloroaminas e monocloroaminas também têm poder bactericida, ao contrário das tricloroaminas. O “cloro residual livre” é o cloro na forma de ácido hipocloroso e hipoclorito. A soma das parcelas “cloro residual combinado” e “cloro livre” é chamada de “cloro residual” (MACÊDO, 2004). Os trialometanos são subprodutos gerados da reação da matéria orgânica com o cloro. Ver Figura 2 (MACÊDO, 2004).

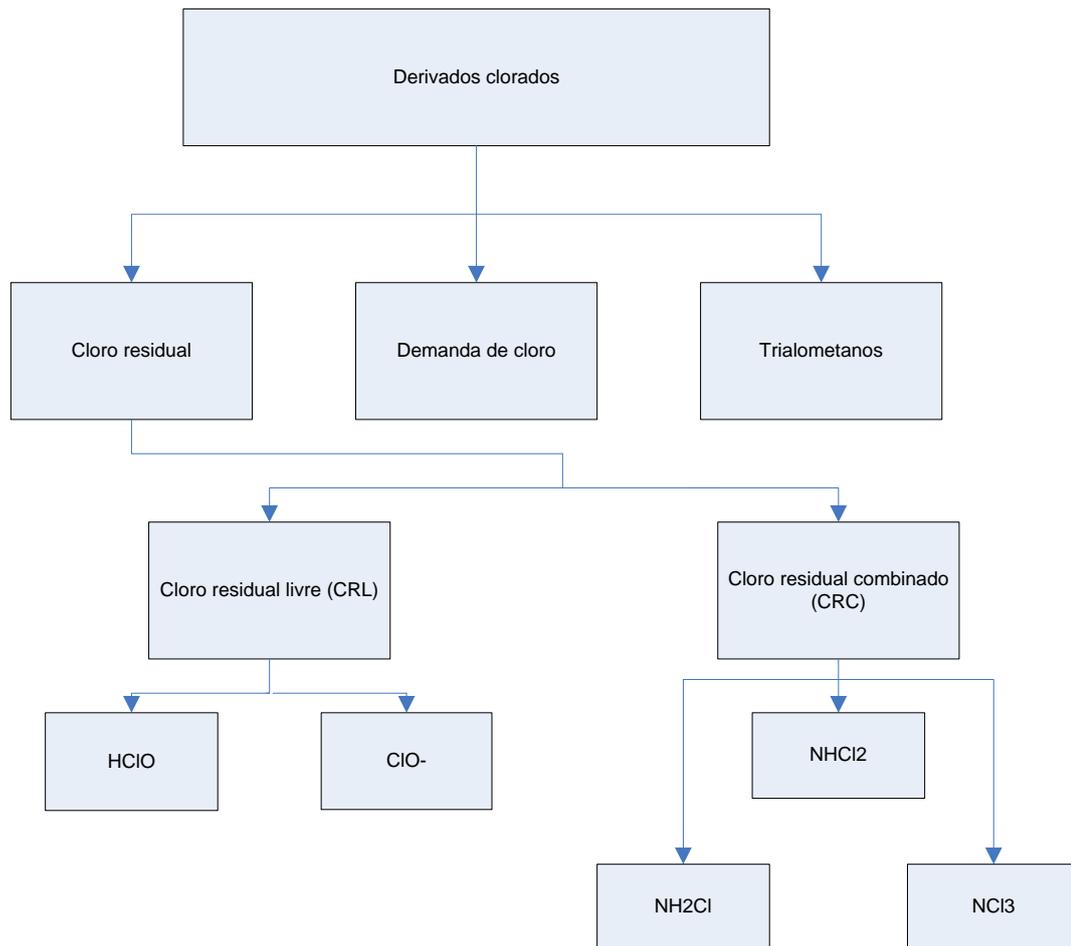


Figura 4: Adição de derivado clorado em água que possui compostos orgânicos e amônia (adaptada de MACEDO, 2004).

3.3 – Subprodutos gerados por cloração da água

A cloração da água pode gerar subprodutos de desinfecção de alta toxicidade, como haloalcanos, dentre eles os trialometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas, halocetonas e haloaldeídos (Sapone, 2007, apud WHO, 1996). Esses compostos são derivados das reações do cloro com ácido fúlvicos e húmicos normalmente presentes em águas superficiais (Sapone, 2007, apud Rook, 1974).

Os trialometanos são compostos de carbono simples, substituídos por halogênio e possuem a fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser cloro, bromo e/ou iodo, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Fórmulas químicas e denominações dos trialometanos.

Fórmula Química	Denominações
1 - CHCl_3	Triclorometano, clorofórmio
2 - CHBrCl_2	Bromodiclorometano
3 - CHBr_2Cl	Dibromoclorometano
4- CHBr_3	Tribromometano, bromofórmio
5- - CHCl_2I	Dicloroiodometano
6 - CHClBrI	Bromocloroiodometano
7 - CHClI_2	Clorodiodometano
8 - CHBr_2I	Dibromoiodometano
9 - CHBrI_2	Bromodiodometano
10 - CHI_3	Triiodometano, iodofórmio

Normalmente os trialometanos encontrados nas águas de abastecimento cloradas são as espécies cloradas e bromadas. O bromo da reação de bromação tem sua origem principal na própria água bruta. São predominantes os compostos 1 e 2; os compostos 3 e 4 são freqüentemente encontrados e os compostos 5 e 6, embora incomuns, já foram detectados (Tabela 3). Portanto quando se faz referência aos trialometanos, trata-se apenas dos quatro primeiros. (Tominaga, 1999)

Menos que 50% dos haletos orgânicos totais foram identificados, apesar de muitos deles serem prejudiciais para os humanos. Cerca de 10-20% dos haletos orgânicos totais são identificados como trialometanos (Sorlini, 2005).

3.3.1 - Matéria orgânica X trialometanos

Cloro aquoso reage com muitas substâncias orgânicas presentes na água, pela chamada „reação do halofórmio“, produzindo THMs. Diversos tipos de substâncias levam à formação de halofórmio: metil cetonas, acetaldeídos, etanol, e álcoois secundários. Além disso, substâncias húmicas e material algal também reagem com cloro aquoso produzindo THMs

Os precursores dos trialometanos são, principalmente, os ácidos húmicos e fúlvicos da matéria orgânica oriunda da decomposição da vegetação, além de material algal. A maioria desses ácidos contém radicais cetonas, como as metil cetonas, que podem produzir halofórmios após a reação com cloro, chamada

“reação do halofórmio”. (Tominaga, 1999, apud Lawrence, 1989 e Symons, 1983). Também levam a formação de halofórmio substâncias do tipo: acetaldeídos, etanol e álcoois secundários. (CHAWLA et al., 1993).

A matéria orgânica na água pode ser dividida em cinco frações distintas: particulados, compostos hidrofóbicos, substâncias húmicas, ácidos XAD-4 e outros solutos neutros hidrofílicos (Liu, 1998).

As moléculas da matéria orgânica possuem poucos anéis aromáticos ligados por curtas cadeias alifáticas. Os anéis são ativados pela presença de grupos hidroxila (Li, 2000).

Segundo Tiefel e Guthy (1997), a velocidade de formação de clorofórmio a partir de metil-cetonas (Figura 5) é controlada pela enolização da metilcetona, enquanto a concentração de cloro é irrelevante. Assim, a velocidade da reação é favorecida em pH alcalino, tornando a formação de halofórmios mais rápida do que outras reações de oxidação, adição ou substituição dependentes da concentração de cloro. Por outro lado, pHs alcalinos favorecem a dissociação de HClO ao íon ClO^- que não promove a reação de formação de halofórmios. (TIEFEL e GUTHY, 1997)

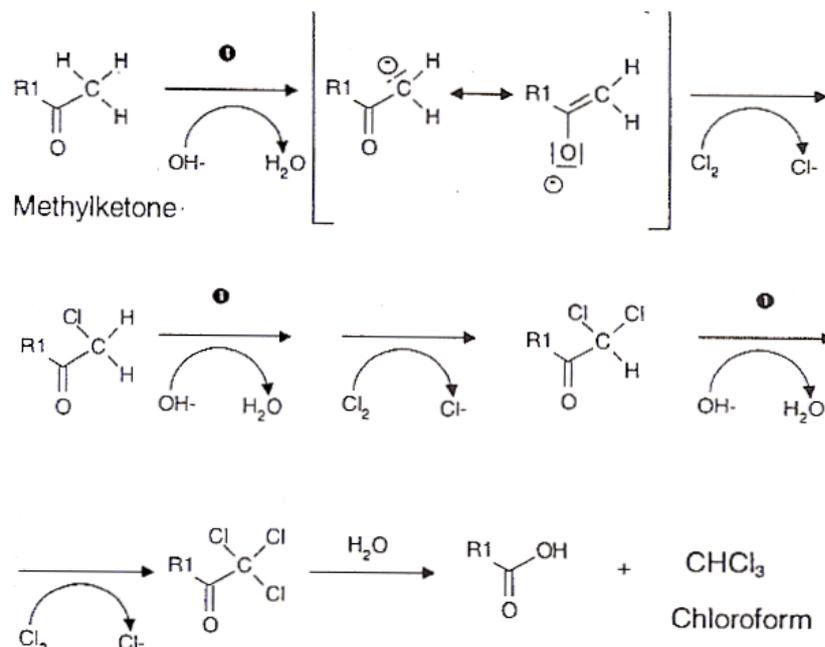


Figura 5: Representação esquemática da “reação do halofórmio”, a partir de metil-cetonas (adaptada de TIEFEL e GUTHY, 1997).

3.3.2 - Fatores que influenciam a formação de trialometanos

Vários fatores influenciam a reação de formação de trialometanos, como temperatura, pH, concentração e tipo de desinfetante clorado, características dos precursores e outros (TOMINAGA, 1999).

Os trialometanos podem ser gerados na água em menos de uma hora, e até depois de dias. Não é possível prever o tempo de reação em função da complexidade das reações e da mistura de estruturas desconhecida. (MACÊDO, 2004)

O nível de trialometanos aumenta com o aumento da concentração de matéria orgânica e de brometo, com a dose de cloro, tempo de contato, temperatura e pH, enquanto diminui com a concentração de amônia. (SORLINI e COLLIVIGNARELLI, 2005)

A produção de clorofórmio é diretamente proporcional à concentração de carbono orgânico total e inversamente proporcional à concentração de brometo, enquanto a produção de bromofórmio é diretamente proporcional à concentração de brometo (SORLINI e COLLIVIGNARELLI, 2005).

3.3.3 - Toxicidade e epidemiologia dos subprodutos gerados com a cloração da água

A exposição humana a esses subprodutos se dá por diferentes rotas: dérmica, por ingestão e inalatória. Qualquer atividade que utilize água tratada como lavar louça e roupas e tomar banho vai expor a população a esses subprodutos. (TOMINAGA, 1999)

Estudos experimentais indicam que a exposição ao clorofórmio, por inalação, durante o banho de ducha por 8 min, pode ser até 6 vezes maior do que pela ingestão da mesma água tratada num período de 24h. (TOMINAGA, 1999, apud BLOEMEN, 1993)

Freqüentadores de piscina se expõem muito aos subprodutos clorados. Há um significativo aumento no risco de câncer de bexiga em nadadores em relação a não nadadores. (ZWIENER, 2007)

Diversos estudos mostram a relação de consumo de água potável tratada com substâncias que liberam hipoclorito e casos de efeitos adversos na reprodução,

como: baixo peso dos recém-nascidos, nascimentos prematuros, abortos espontâneos, nascimentos pós-termo, comprimento do recém-nascido pequeno e pequena circunferência da cabeça. (ZWIENER, 2007, KÄLLÉN, 2000)

Os trialometanos já foram detectados em vários alimentos e bebidas (sorvetes, sucos e refrigerantes) preparados com água clorada (TOMINAGA, 1999, apud BLOEMEN, 1993).

Exposição oral a trialometanos resulta na inativação e eliminação dos trialometanos por metabolismo de primeira passagem no fígado, antes dos trialometanos alcançarem a circulação sistêmica. Inversamente, exposição dérmica e inalatória resultariam no alcance dos trialometanos à corrente sanguínea diretamente, sem passar pelo fígado, fazendo com que eles fossem distribuídos pelo corpo. Nos órgãos onde se observou câncer, como na bexiga, outros trialometanos além do clorofórmio poderiam estar ativando genes mutantes pela enzima GSTT1-1, iniciando a produção do câncer. (ZWIENER, 2007)

3.4 - Legislação

A legislação brasileira, CONAMA Resolução 357 de 17 Março de 2005, prevê limite máximo apenas para o TCM, TCC, TCE e para o dicloroetano (que não foi analisado neste trabalho) para efluentes de 1 mg/L para cada um. Os demais subprodutos halogenados da cloração da água não são contemplados.

4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Uso do dicloroisocianurato de sódio

4.1.1 Tratamento de água

Clasen et al. (2006) avaliou a eficiência microbiológica do DCIS na forma de tabletes para o tratamento de água a nível doméstico para o consumo humano. As casas que tiveram sua água tratada apresentaram diminuição significativa de coliformes termo tolerantes (TTCs). Cerca de 61,7% apresentaram 0 de TTCs, o recomendado pela WHO para água potável, enquanto que nenhum controle atingiu esse valor. Porém, 11,7% das casas tratadas excederam o limite máximo de cloro livre residual de 5,0 mg/L, recomendado pela WHO, o que ressalta a necessidade de

uma proporção correta entre a dose do tablete a ser aplicada e o volume de água a ser tratado.

Hammond et al., 1986 fizeram uma revisão dos estudos epidemiológicos sobre cianurato e seus derivados clorados, usados para a desinfecção da água de piscinas. Essa revisão resume os resultados de testes agudos e subcrônicos com isocianuratos clorados. Descobertas sobre testes agudo, subcrônico, de reprodução, de metabolismo, de mutagenicidade e de carcinogenicidade (crônico) com cianurato também está resumido. Resultados desses testes indicam que isocianuratos clorados são seguros para o uso em piscinas.

Baylac et al. (1996) propuseram o uso de DCIS para a desinfecção das águas dos rios para consumo humano por tropas em operação, em alternativa à cloramina T já usada. O DCIS é capaz de tornar a água dos rios potável em até 30 min, mantendo-a segura para o consumo até 24h. A dose sugerida é de um tablete de 8,5 por litro da água. A cloramina T necessita de mais de 30min para tratar a mesma água. O DCIS já é utilizado por forças armadas da Irlanda, Grã-Bretanha, Israel, Portugal, assim como por organizações internacionais (Cruz Vermelha, UNICEF etc).

4.1.2 - Desinfecção de vegetais crus para salada

Nicholl et al. (1997) investigaram a capacidade do dicloisocianurato de sódio de reduzir os mesófilos aeróbicos da alface. Segundo Beuchat et al. (appud,1990), mesmo após desinfecção, a quantidade de bactérias, após 4 dias de estocagem sob refrigeração, pode aumentar e se igualar a uma amostra não tratada. Neste estudo, a alface desinfetada com DCIS apresentou uma qualidade microbiológica melhor do que sem tratamento por mais de 11 dias, sob 5°C. As propriedades sensoriais da alface, após a desinfecção, não foi significativamente diferente das amostras não tratadas.

Nicholl et al. (2004) avaliaram a dinâmica do crescimento microbiológico das populações de vegetais depois da descontaminação com DCIS e durante o tempo de estocagem sob refrigeração. Os vegetais estudados foram alface e couve. O efeito do tratamento varia conforme o tipo de vegetal. Observou-se redução no número de bactérias de ácido láctico e psicrotróficas aeróbias na couve, porém não se manteve por mais de 3 dias. A descontaminação reduziu o nível de coliformes, e

apesar de aumentar durante a estocagem sob refrigeração, não excedeu os níveis iniciais sem tratamento.

4.1.3 - Indústria alimentícia

Whyte et al. (2002) comparou o NaClO e o DCIS no controle microbiológico por contaminação cruzada de carcaças de frango em sistemas de resfriamento por imersão. Os microorganismos testados foram: coliformes termo tolerantes, *Campylobacter* e *Salmonella*. O dicloroisocianurato se mostrou pelo menos tão eficiente quanto o hipoclorito na redução do número de uma gama de organismos e patógenos indicadores em água de resfriamento.

Aarnisalo et al. (2000) testaram diferentes desinfetantes contra a bactéria *Listeria monocytogenes*, entre eles o DCIS e o NaClO. Todos os desinfetantes testados foram eficientes no teste de suspensão, com o tempo de exposição de 30 s, na concentração mais baixa recomendada pelo fabricante. Em superfícies limpas todos os desinfetantes foram eficientes com 5 min de tempo de exposição, na concentração média recomendada pelo fabricante. Em superfícies sujas, a eficiência dos desinfetantes variou; sendo que o DCIS não se mostrou eficiente nas condições testadas. Segundo Best et al. (appud,1990), o dicloroisocianurato de sodio foi o único desinfetante eficiente, dentre 14 testados, contra *L. monocytogenes* e *L. innocua* na presença de leite (2% de gordura).

4.1.4 - Desinfecção hospitalar

Mazzola et al. (2003) avaliou a eficiência de diferentes agentes químicos para uso hospitalar, inclusive NaClO e dicloroisocianurato de sódio, contra bactérias (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Serratia marcescens* e *Acinetobacter calcoaceticus*) envolvidas no surgimento de infecções em berçários de hospitais no Brasil. O cálculo do “D-value”, tempo de redução decimal, foi usado como ferramenta para comparar os diferentes desinfetantes. O “D-value” consiste no tempo de exposição requerido, sob condições específicas, para causar uma redução de 90% da população inicial de bactérias. O DCIS foi recomendado para a desinfecção de nível intermediário de instrumentos, por apresentar pH estável e baixo poder corrosivo de artigos de metal.

Coates (1996) comparou a atividade esporocida de diferentes desinfetantes, inclusive DCIS, contra *Bacillus subtilis*. O DCIS foi testado em diferentes concentrações, dependendo do produto comercial testado. A atividade da solução aquosa dos desinfetantes de DCIS aumentou com o nível de cloro livre, mas se reduziu, consideravelmente, com pequena quantidade de sangue. Cinco por cento de “Titan Sanitizer” (1200 mg/L de cloro livre) foram eficientes durante 3 hs na ausência de sangue, mas não se mostraram eficientes, no mesmo tempo, na presença de 2% de sangue. Um por cento de “Presept” (3180 mg/L de cloro livre) foi eficiente em 1 h com ausência de sangue e em 2 h com sangue a 2%. Um por cento de “Haz-Tab” (5750 mg/L de cloro ativo) foi eficiente em 5 min na ausência de sangue e em 30 min com 2% sangue.

Block (2004) testou o efeito de Perasafe® e de DCIS contra esporos de *Clostridium difficile* e *Bacillus atrophaeus* em superfícies de aço inoxidável e de cloreto de polivinil (PVC). Perasafe foi significativamente mais eficiente que o DCIS (1000 mg/L de cloro livre) contra esporos secos de *C. difficile* em superfícies de aço inoxidável, e contra *B. atrophaeus* em superfícies de PVC, em 10 min. Perasafe pareceu ser menos letal numa exposição de 10 min contra esporos de *C. difficile* em superfície de PVC.

Chitnis et al. (2004) observaram que na presença de matéria orgânica, DCIS oferece significativa vantagem sobre o hipoclorito. Para contaminação com sangue, Bloomfield e Miller recomendaram o uso do dicloroisocianurato granulado, que tem a concentração de cloro maior que 10000 mg/L.

Hernandez et al. (1996) investigaram a atividade antiviral do DCIS e um produto comercial (“Solprogel” 2%), cujo princípio ativo é o DCIS, contra vírus humano do tipo 1 da imunodeficiência (HIV-1) em suspensão. Os resultados mostraram que desinfecção satisfatória é alcançada, em 5 min, usando DCIS e “Solprogel” nas concentrações de 100 e 120 mg/L de cloro livre, respectivamente.

4.1.5 - Uso odontológico

Heling et al. (2001) compararam o efeito bactericida e citotóxico do DCIS e do NaClO. As bactérias testadas, comuns na contaminação do canal da raiz do dente, foram: *Streptococcus sobrinus*, *Streptococcus salivarius*, *Enterococcus faecalis*, e *Streptococcus mutans*. O efeito citotóxico foi testado utilizando-se culturas de tecido

de fibroblastos humanos. A concentração inibitória mínima (cerca de 0,157%) e a concentração bactericida mínima (cerca de 0,315%) do NaClO e do DCIS foram similares, assim como a citotoxicidade, 0,02% de hipoclorito e 0,01% de dicloroisocianurato foram letais para os fibroblastos. Para a bactéria *E. faecalis*, o dicloroisocianurato foi mais eficiente do que o hipoclorito.

4.1.6 - Determinação do dicloroisocianurato de sódio

Safavi et al. (2003) apresentaram uma técnica de determinação de ácidos isocianúricos clorados, onde se inclui o ácido dicloroisocianúrico. A técnica consiste na reação quimioluminescente do ácido dicloroisocianúrico, como agente oxidante, com luminol em meio alcalino, em análise por injeção em fluxo (FIA). O limite de detecção é de 8×10^{-8} mol/L.

Ortuño et al. (2005) testaram membranas de cloreto de polivinil (PVC) de diferentes composições para o uso na construção de detectores potenciométricos em fluxo para triiodeto. O método proposto pode ser aplicado satisfatoriamente na determinação iodométrica de desinfetantes que contêm cloro, inclusive o DCIS. Este método pode ser usado para a determinação de cloro ativo com resultados correspondentes aos métodos de referência, em termos de precisão e exatidão.

4.2 – Hipoclorito de sódio

4.2.1 - Toxicidade e epidemiologia

Källén et al. (2000), usando o Registro Médico de Nascimento Sueco e dados oficiais da cloração da água potável, identificaram e compararam 3 grupos: mulheres que viviam em áreas onde a água potável foi tratada com dióxido de cloro, mulheres que viviam em áreas que usavam NaClO, e mulheres que viviam em áreas onde não havia tratamento da água potável. Houve aumento estatisticamente significativo no encurtamento do período gestacional e baixo peso dos recém-nascidos e especialmente na diminuição do comprimento do corpo e circunferência da cabeça muito pequena em áreas que usavam NaClO. Nenhum efeito significativo dessas variáveis foi observado em áreas tratadas com dióxido de cloro.

Sapone et al. (2007) avaliaram o efeito de 1-2 g/L do NaClO, do dióxido de cloro e do ácido peracético, para tratamento de água potável, na atividade do citocromo

P450, envolvido no metabolismo de enzimas e na geração de estresse oxidativo e indução de dano no DNA no fígado de fêmeas e machos do peixe *Cyprinus carpio* (carpa). O peixe foi exposto *in situ* por 20 dias à água de superfície obtida no lago Transmene na Itália. Resultados mostraram que o NaClO para desinfetar água potável gera subprodutos organoclorados prejudiciais que são capazes de perturbar reações mediadas pelo citocromo, gerar estresse oxidativo e induzir dano genético. Esses dados podem prover a explicação para estudos epidemiológicos relacionando o consumo de águas potável clorada e o crescente risco de cânceres urinários, gastrointestinais e de bexiga.

4.2.2 - Casos

Nurizzo et al. (2005) compararam a formação de sub-produtos de desinfecção de diferentes desinfetantes no tratamento de água de rejeito para reutilização, na Itália. Os desinfetantes testados foram: NaClO, ácido peracético e radiação UV. A concentração de trialometanos totais na água tratada com hipoclorito ultrapassou o limite máximo permitido pela legislação italiana (30µg/L) para reuso da água na agricultura, mesmo em efluentes de alta qualidade. O uso de ácido peracético não formou sub-produto significativamente. O uso da radiação UV confirmou a extrema segurança desse desinfetante em relação à formação de subprodutos.

Sorlini e Collivignarelli et al. (2005) investigaram a produção de trialometanos totais e os bromados em águas brutas de lagos e rios da Itália tratadas com NaClO, dióxido de cloro e ozônio para consumo humano. Pela legislação italiana (Decreto 31/01) o máximo de trialometanos totais para água potável é 30µg/L. Os resultados sugeriram que na formação de trialometanos totais o íon hipoclorito reage realmente com a matéria orgânica, e o brometo representa um importante papel nas reações de especiação dos trialometanos.

O uso de hipoclorito foi banido na Lagoa Italiana de Veneza, desde 2000. O cloro era usado para combater a bioincrustação nos circuitos marinhos de resfriamento de plantas industriais. Cristiani (2005) testou dióxido de cloro, ácido peracético e moluscocidas de sal de amônio quaternário como alternativa ao cloro para esta região. Os tratamentos são freqüentemente combinados com a remoção mecânica da bioincrustação, reduzindo significativamente os custos. A concentração do produto oxidante alternativo foi otimizada pelo monitoramento eletroquímico pelo

sistema BIOX. Como requerido pela legislação italiana, testes de toxicidade foram feitos para cada um dos produtos.

Luca et al. (2003) testaram o NaClO para tratar efluentes em estação piloto para tratamento de esgoto, e avaliaram a formação de subprodutos de desinfecção, inclusive trialometanos e ácidos haloacéticos. Neste sentido é atendido o padrão de emissão de clorofórmio de 1 mg/L. Quanto aos ácidos haloacéticos, conhecidos mutagênicos, a sua geração chegou a 50 mg/L, abaixo, mas muito próximo, do padrão americano de 60 mg/L para reuso de efluentes tratados.

4.3 – Subprodutos gerados pela cloração da água

4.3.1 - THM's x Matéria orgânica

Li et al. (2000) usaram a espectroscopia de UV para estudar a reação entre a matéria orgânica natural e cloro livre. Há uma diferença na absorção UV da matéria orgânica quando ela é clorada, devido ao consumo da matéria orgânica e à formação de subproduto clorado. Os dados gerados ajudam na interpretação da cinética, estequiometria e mecanismo da reação. A absorvância UV da matéria orgânica natural decresce na presença de cloro, mesmo em concentrações baixas.

Liu et al. (1998) compararam o potencial de halogenação entre várias frações de carbono orgânico total na água do Canal de Jingmi, em Beijing. A água das amostras foi seqüencialmente fracionada em cinco frações: particulados, compostos hidrofóbicos, substâncias húmicas, ácidos XAD-4 e outros solutos neutros hidrofílicos. Cada fração foi clorada com NaClO. O principal subproduto halogenado formado foi o clorofórmio. Trialometanos bromados também foram detectados. Resultados mostraram que as substâncias húmicas dissolvidas e particulados adsorventes orgânicos foram as frações mais responsáveis pela formação do clorofórmio.

Tominaga et al (1999) realizaram uma revisão bibliográfica de 1974-1998, no MEDLINE, sobre trialometanos. Descreveram os tipos de trialometanos, seus precursores, sua farmacocinética, vias de exposição e toxicologia. Propuseram níveis seguros de exposição a trialometanos.

4.3.2 - Controle

Ivancev-Tumbas et al. (1999) estudaram as mudanças na taxa de formação de clorofórmio durante a reação da matéria orgânica da água subterrânea natural e hipoclorito de sódio causado por diferentes processos para tratamento para água potável: coagulação com FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e cloreto de polialumínio (PACl), filtração de água bruta por carbono ativado granular (GAC) e filtração por colunas preenchidas com resinas de macroporo trocadora de íon de base forte (Purolite A501P e A500P) com e sem pré-tratamento por processo de coagulação.

Din et al. (1998) investigaram a reação entre hipoclorito e peróxido de hidrogênio com o intuito de declorar água, para diferentes propósitos. Os dois reagentes reagem quantitativamente e estequiometricamente de acordo com: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. A reação se completa em 10-15 min. Uma técnica gasométrica simples é usada para estudar a cinética da reação numa temperatura de 15-35°C, tanto em água potável quanto em água do mar.

Zwiener et al. (2007) fizeram uma revisão sobre subprodutos de desinfecção em água de piscina. Relacionaram os tipos de piscinas, as formas de tratamento, os tipos de subprodutos de desinfecção, inclusive trialometanos, as rotas de exposição, estudos epidemiológicos, estudos de toxicidade dos subprodutos de desinfecção, e formas de controle dos níveis de subprodutos de desinfecção nas águas das piscinas.

4.3.3 - Cinética

Nikolaou et al. (2004) estudaram a cinética de formação ou de degradação de subprodutos orgânicos gerados com a cloração de água bruta. Utilizaram como variáveis: dose de cloro, qualidade da matéria orgânica e concentração de brometo.

5 – METODOLOGIA

5.1 - Metodologia utilizada para os testes ecotoxicológicos com o Mexilhão Dourado

Os mexilhões foram coletados no Rio Guaíba, em Porto Alegre, e foram cultivados no IEAPM.

Os mexilhões foram expostos a diferentes concentrações do biocida. Em triplicata para cada concentração. Em cada réplica continham 20 mexilhões.

O pH da água para o experimento deveria estar na faixa de 7,2-7,6.

Os mexilhões foram colocados num béquer com alimentação e aeração, por tempo suficiente (cerca de 24 h) para sua fixação (produção de bisso). Esta etapa foi chamada de etapa de aclimação. Em seguida vem a etapa de exposição, a qual o mexilhão é exposto ao biocida por 48 h. Trocou-se a água com o biocida na metade desta etapa. Neste período retiraram-se os mortos. Em seguida há o período de confirmação, ou seja, período para observação dos organismos que morreram e só abriram as conchas irreversivelmente horas depois, pôde-se levar de 48 h a 96 h. No período de observação trocou-se a água com comida de 24 em 24 h e houve aeração.

5.2 - Coleta de água

As amostras foram coletadas em frascos previamente descontaminados e conservadas em caixas térmicas com gelo a temperatura reduzida até a chegada ao laboratório, onde foram armazenadas na geladeira (aproximadamente, 4°C) (551.1 EPA). Determinou-se pH (papel indicador de pH na faixa de 0-14 da Merck) e temperatura em algumas coletas.

5.3 - Tratamento e análise das amostras

5.3.1 - Determinação de Carbono orgânico dissolvido (DOC)

Por definição o carbono orgânico dissolvido (DOC da sigla em inglês) corresponde aos átomos de carbono ligados covalentemente nas moléculas orgânicas que passam através de um filtro de 0,45µm de diâmetro de poro (APHA, 1995). As medidas deste parâmetro foram realizadas no equipamento TOC-V

CPH/CPN da Shimadzu pertencente ao Laboratório de Poluentes Marinhos do Instituto de Biologia da Universidade Federal Fluminense de acordo com a metodologia de referência (5310B; PAHA, 1995).

5.3.2 - Determinação de brometo, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato

Estas determinações foram feitas por injeção direta das amostras filtradas no Cromatógrafo de íons ICS 2500 (Dionex), usando a técnica de cromatografia de troca iônica com supressão de condutividade e detecção condutimétrica. O eluente usado foi solução de 4,5 mM carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 1,4 mM de bicarbonato de sódio (NaHCO_3)

5.3.3 – Determinação de cloro livre

O cloro livre foi determinado segundo o método 4500- Cl G do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (4500Cl G; PAHA, 1995b), na qual se dosa N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD). As determinações das absorvâncias das amostras foram lidas em 272 nm, no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lâmbda 15, do Laboratório de Cromatografia e Extração por Fluidos Supercríticos da Universidade Federal Fluminense.

5.3.4 – Extração e quantificação dos THM's

Os THMs foram extraídos por extração líquido/líquido, e a sua separação e quantificação foram feitas por CG/DCE, utilizando o método 551.1 EPA (USEPA, 1995).

5.3.4.1 – Descontaminação do material

5.3.4.1.1 – Descontaminação da vidraria

Tampas e septos foram enxaguados com água da torneira, depois com água Milli-Q e acetona e, em seguida, secos a 105°C por 1 h.

A vidraria foi lavada com água Milli-q e acetona. Depois foram descontaminados a 240°C por 4 h em estufa.

Após esfriar, o material descontaminado foi guardado protegido de vapores orgânicos e segregadamente dos demais materiais do laboratório.

5.3.4.1.2 - Descontaminação dos reagentes

Os sais fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) (A.C.S., Spectrum) e fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4) (P.A., Vetec), usados no tampão para extração líquido/líquido, e o cloreto de amônio (NH_4Cl) (A.C.S., Spectrum), usado como declorador, foram lavados, sequencialmente, com metanol, acetona e metil-terc-butil-éter (MTBE) (HPLC spectro, Tédia).

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) (A.C.S., Merck), usado na extração líquido/líquido, foi descontaminado a 400°C por 4 h em mufla.

5.3.4.2 - Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido foi utilizada para retirar da matriz aquosa os subprodutos orgânicos halogenados formados pela cloração da água. Esses analitos vão para uma fase orgânica de MTBE, a qual é injetada num cromatógrafo a gás (DCE) onde os analitos são separados, determinados e quantificados. Desta forma, é possível obter a concentração desses analitos na água analisadas.

Esta extração foi feita em frascos de vidro com tampa de rosca e septos de teflon, de cerca de 60 mL de capacidade. Não deve haver vazamentos.

Primeiramente, os frascos são rotulados para identificação das amostras. Em seguida pesados vazios e sua massa anotada. Colocam-se 87,5 mg de declorador NH_4Cl e 594 mg de tampão (97,5% KH_2PO_4 + 2,50% Na_2HPO_4) em cada frasco de extração. Verte-se 50 mL da água a ser analisada nos frascos. Pesa-se, agora, o frasco cheio. Então adiciona-se no frasco:

- 50 μL da solução de *surrogate* de $10\mu\text{g/mL}$;
- 20 g de Na_2SO_4 ;
- 3,0 mL de MTBE.

Agita-se com vigor o frasco por 4 min, manualmente. Deixa-se repousar por cerca de 5 min, até as fases se separarem. A fase orgânica, superior, é retirada com pipeta *Pasteur*. Este extrato é colocado em um *vial* de 2 mL, âmbar, com tampa de rosca e septo de teflon. É retirada uma alíquota de 1 mL deste extrato e a ele

adicionado 10 µL de padrão interno 10 µg/mL. Este extrato com padrão interno foi armazenado a uma temperatura menor que -10°C por no máximo 14 dias, até ser injetado no cromatógrafo a gás para análise.

5.3.4.3 – Condições cromatográficas

Condições para cromatografia gasosa:

- Cromatógrafo a gás Chrompack CP9000 com detector de captura de elétrons (DCE).
- Gás de arraste, *make-up* e purga: nitrogênio 99,999% (White Martins). Vazão de *make-up* e purga: 35 mL/s e 15 mL/s, respectivamente.
- Gás de controle do injetor pneumático: ar comprimido comercial (White Martins).
- Coluna capilar WCOT, sílica fundida, 1µm de fase estacionária CP sil 8 CB (5% de fenil, 95% de dimetilpolisilosano), 30 m comprimento, 0,25 mm de diâmetro, marca Chrompack.
- Injeção à frio de 0,5 ou 1 µL, *on column*, em seringa de 0,5 ou 10 µL, marca Hamilton ou SGE.
- Velocidade de gás de arraste: 26 cm/s.
- Temperatura do detector: 320°C.
- Programação de temperatura: 50°C por 5 min; 2°C/min até 60°C, 60°C por 1 min; 10°C/min até 100°C, 100°C por 3 min; 13°C/min até 230°C, 230°C por 5 min.
- Tratamento dos dados: software Star WS, Varian.

5.3.4.4 – Controle da qualidade

Para avaliar a qualidade da extração líquido/líquido, 50 µL da solução do *surrogate* 10µg/mL em acetona (GC, Tédia) foram adicionados em cada amostra. O *surrogate* usado foi o 2-bromo-1-cloro propano (98,6%, Chem Service). A área obtida pela integração referente ao pico do *surrogate* de cada amostra deveria estar compreendida entre 80-120% da média das áreas da curva analítica. Quando este valor estava fora da faixa esperada, a amostra deveria ser descartada, ou, em alguns casos, não foram descartadas, mas, porém, usadas com ressalvas.

Para avaliar a qualidade da injeção no cromatógrafo gasoso e para ajustes de possíveis variações durante a estocagem do extrato, adicionou-se 10 µL de solução do padrão interno bromofluorobenzeno (99,8%, Chem Service) 10µg/mL. A área obtida pela integração referente ao pico do padrão interno de cada amostra deveria estar compreendida entre 80-120% da média das áreas das 5 últimas injeções. Quando este valor estava fora da faixa esperada, a amostra deveria ser descartada, ou, em alguns casos, não foram descartadas, mas, porém, usadas com ressalvas.

5.3.4.5 – Curva analítica

A curva analítica foi construída com 9 concentrações: 0,05, 0,25, 1, 1,48, 2, 10, 20, 100, 200 µg/L. Foram usados diferentes padrões comerciais:

- M-501 (AccuStandard): clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano.
- 551-1A (AccuStandard): bromodiclorometano, bromofórmio, tetracloreto de carbono, clorofórmio, dibromoclorometano, 1,2-dibromo-3-cloropropano, 1,2-dibromoetano, tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetano e 1,2,3-tricloropropanona.
- 551-1B (AccuStandard): bromocloroacetona, hidrato de cloral, cloropicrina, dibromoacetona, dicloroacetona, 1,1-dicloro-2-propanona, tricloroacetona, 1,1,1-tricloro-2-propanona.

Cerca de 25-50 µL de solução primária específica para cada concentração foram adicionados em 50 mL de uma solução de água Milli-Q com tampão (4,95 g(97,5% KH_2PO_4 + 2,50% Na_2HPO_4)/500mL) e decolorador (729 mg/500mL), o qual pode ser cloreto de amônio ou sulfito de sódio, dependendo do experimento. Este procedimento foi feito nos frascos de extração e, logo em seguida, sofreram extração líquido/líquido para análise dos subprodutos de cloração da água. Para construção da curva de calibração não há necessidade de pesar os frascos no procedimento de extração, uma vez que, diferentemente da extração líquido-líquido para as amostras, a quantidade do analito a ser extraída é fixa e não se altera com uma pequena variação de volume da água que é adicionada nos frascos.

5.3.4.6 – Cálculo de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os LD's e LQ's foram obtidos através da relação sinal/ruído (S/N) observada na menor concentração (C_m) usada na construção da curva analítica onde o analito foi detectado. O LD foi definido como sendo a concentração onde $S/N=3$. O LQ foi definido como sendo $S/N=10$. Ou seja, $LD = 3C_m/(S/N)_x$, e $LQ = 10C_m/(S/N)_x$, onde $(S/N)_x$ é S/N do analito na concentração mínima onde ele foi detectado.

5.4 - Potencial de formação de THMs

O potencial de formação dos subprodutos da desinfecção (DBPFP, da sigla em inglês) - neste caso dos THMs - é uma medida da extensão em que o material orgânico presente na água reage com o cloro, sob condições controladas e na presença de excesso de cloro livre, de modo a gerar os produtos clorados (SIRIVEDHIN E GRAY, 2005).

O DBPFP foi determinado tratando-se alíquotas da amostra de água coletada, separadamente, com quantidades equivalentes de HClO e dicloroisocianurato de sódio, com o objetivo de comparar, em condições padronizadas, os dois clorados.

Os procedimentos para avaliar o potencial de formação dos THMs, bem como aqueles correlatos (p. ex. padronização das soluções necessárias, determinação do cloro livre residual, etc.), foram baseados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (5710A; APHA, 1995). Inicialmente faz-se uma estimativa da demanda de cloro requerida pela amostra a ser estudada. Em seguida nova alíquota da amostra é tamponada em pH 7, clorada com excesso de cloro livre (solução de NaOCl ou de dicloroisocianurato de sódio) e mantida a 25°C por 7 dias. Ao término deste período determina-se o cloro livre residual bem como as concentrações dos THMs formados. Para a determinação do potencial de formação, o decolorador usado foi o sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Vetec).

5.5 – Experimentos básicos

Os experimentos básicos foram realizados para responder questões inerentes à realização do teste final de formação de subprodutos halogenados da cloração da água da Hidrelétrica de Itaipu.

Surgiu a dúvida se seria necessário filtrar a amostra antes da cloração, uma vez que a água bruta poderia conter partículas que poderiam prejudicar o equipamento de cromatográfica, como entupir a coluna cromatográfica. Se a água fosse filtrada antes da cloração, haveria uma subestimação da quantidade gerada de subprodutos da cloração, já que a porção particulada da matéria orgânica não participaria da reação de cloração da água

Uma outra questão foram problemas observados com a curva de calibração do clorofórmio em pontos de baixa concentração. Os pontos se apresentaram de forma dispersa, enquanto as curvas dos demais analitos estavam coerentes com uma curva de calibração. Este fato foi relacionado a uma contaminação do método), ou seja, à presença de clorofórmio como contaminante no branco do método. Como, inicialmente, utilizou-se o cloreto de amônio como decolorador, então, testou-se a outra opção de decolorador do método, o sulfito de sódio, para observar se ocorreria o mesmo fenômeno.

O padrão usado para construção da curva analítica, para ambos os experimentos, foi o M-501.

5.5.1 – Teste de filtração

Água coletada na Lagoa de Juturnaíba foi clorada com hipoclorito de sódio de 50 mg/L, uma parte foi previamente filtrada (filtro de 0,45µm de diâmetro de poro) e outra não. Os THMs foram extraídos e quantificados (método 551.1 EPA). Neste experimento foi utilizado o sulfito de sódio como decolorador.

5.5.2 – Teste de avaliação dos decoloradores

Para fazer este experimento, comparou-se a curva analítica (metodologia da EPA 551.1) dos THM's (551-1A da Accu Standard) feita com os decoloradores sulfito de sódio e cloreto de amônio, separadamente.

As concentrações de THM's na água variaram de 0,05 a 200 µg/L.

As curvas de calibração foram feitas subtraindo-se o branco do método, ou seja, a área do analito do branco do método (todos os reagentes menos o padrão de THM's) foi subtraída da área de cada analito de cada ponto da curva de calibração. Isto foi fundamental para corrigir as contaminações oriundas dos decoloradores. Para cada decolorador foi feito um branco exclusivo.

5.6 - Experimento final

Este experimento tem como objetivo acompanhar o processo de formação ou degradação dos subprodutos orgânicos halogenados (DBPs) decorrentes da cloração de água bruta.

A água de Itaipu foi clorada com hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio. A cloração com hipoclorito foi feita diretamente com a solução de hipoclorito de sódio contendo 4-6% de cloro livre (P.A., Vetec). Não se optou por diluir esta solução para não adicionar ao sistema a ser clorado uma maior quantidade de água Milli-q, ou seja, adicionar à água de Itaipu a ser clorada o menor volume possível.

O dicloroisocianurato de sódio (Hidroall) utilizado na cloração estava na forma de grânulos, com 60% de cloro livre. Então, para fazer uma solução estoque de dicloroisocianurato de sódio de, aproximadamente, 5% dissolveu -se 20,83 g de dicloroisocianurato de sódio a 250,00 mL.

Para acompanhar a formação dos DBPs, para cada concentração, cloravam-se 1,5 L da água de Itaipu. Para isso foram necessários um balão volumétrico de 1L e outro de 500 mL, ambos os conteúdos foram colocados em frascos de 1L ou de 4 L por versão. As quantidades adicionadas das soluções estoques nos balões volumétricos são mostradas nas Tabelas 4 e 5, assim como as concentrações reais das soluções estoques e as concentrações teóricas e reais das águas cloradas. A água de Itaipu foi clorada de modo a obter as seguintes concentrações de cloro livre: 1, 2,5, 5, 7,5 mg/L.

Tabela 4: Concentração de cloro livre no experimento de cloração da água de Itaipu com hipoclorito de sódio para o estudo da formação de DBPs.

Hipo	1 mg/L	2,5 mg/L	5 mg/L	7,5 mg/L
Concentração real da solução estoque	3,6%	3,6%	6,0%	3,6%
Volume da solução estoque adicionado a 1L (µL)	28	69	85	210
Volume da solução estoque adicionado a 500 mL (µL)	14	35	42,5	100

Tabela 5: Concentração de cloro livre no experimento de cloração da água de Itaipu com dicloroisocianurato de sódio para o estudo da formação de DBPs.

Concentração de Cl livre após cloração	1 mg/L	2,5 mg/L	5 mg/L	7,5 mg/L
Concentração real da solução estoque	5,3%	5,3%	5,3%	5,3%
Volume da solução estoque adicionado a 1L (µL)	19	42	95	140
Volume da solução estoque adicionado a 500 mL (µL)	10	21	48	71

Os volumes foram adicionados com micro-seringas de 50, 100 ou 250 µL, conforme necessário.

O experimento de cloração com hipoclorito de sódio na concentração de 5 mg/L foi feito semanas antes dos demais.

Para cada concentração foram coletadas alíquotas dos frascos de 1 ou 4 L de água de Itaipu clorada em 7 tempos diferentes para acompanhar a formação de subprodutos halogenados da cloração, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Relação dos tempos do experimento de estudo da formação de subprodutos da cloração da água.

T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Início	5 min	10 min	20 min	35 min	24 h	48 h

Os tempos de T1 a T5 foram feitos em duplicata. Os tempos T6 e T7 não tiveram duplicata.

Cada alíquota para medição dos subprodutos foi retirada do frasco de 1 ou 4 L. Esta alíquota foi colocada diretamente por versão para frascos de extração de subprodutos halogenados de cloração de água (551.1 EPA).

O cronômetro foi acionado, como início da cloração e não como T1, a partir do momento exato de cloração dentro dos balões volumétricos, imediatamente após o tempo suficiente para adição de solução clorada, aferição do volume de diluição e mistura da solução. O tempo T1 só foi registrado quando a alíquota foi para o frasco de extração, o qual continha decolorador para cessar a cloração. Os tempos seguintes foram registrados considerando o início do acionamento do cronômetro como T1.

As amostras foram extraídas imediatamente para evitar que o decolorador não fosse eficiente para cessar a reação de cloração. Pelo método de referência essa extração poderia ser feita em até 14 dias.

Para construção da curva analítica para este experimento, foram utilizados os padrões 551-1A e 551-1B.

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente do laboratório, que foi aproximadamente igual a 25 °C.

6 – RESULTADOS

6.1 – Testes ecotoxicológicos com o mexilhão dourado

Obteve-se um LC50 para cloração com DCIS de 10 mg/L.

6.2 Teste de potencial de formação de trihalometanos (PFT) para os dois cloradores com a água de Itaipu

A água foi coletada em dezembro de 2007. Na Tabela 7, encontram-se os dados de carbono orgânico particulado, dissolvido (DOC) e total.

Tabela 7: Determinação de Carbono Orgânico nas águas coletadas na Hidrelétrica de Itaipu.

Carbono orgânico particulado (mg/L)	DOC (mg/L)	Carbono orgânico total (mg/L)
0,41	9,0	9,4

Comparou-se o potencial de formação de THMs em água da Hidrelétrica de Itaipu, usando-se como clorador:

- a) hipoclorito de sódio e
- b) dicloroisocianurato de sódio.

Tabela 8: Concentração ($\mu\text{g/L}$) dos THM's no teste de PFT.

THM's	Dicloro	NaClO
TCM	718,9	707,4
BDCM	55,0	42,2
DBCM	8,1	4,9
TBM	4,5	3,4
Total THM's (TTHMs)	786,6	757,9

Não houve variação significativa do potencial de formação determinado. Ou seja, sob as condições da metodologia, houve aproximadamente a mesma produção de TTHMs para os dois biocidas. Como o tempo de reação foi longo (7 dias), mesmo que a cinética de formação seja diferente para cada clorador, era de se esperar que a produção final fosse a mesma, desde que o cloro livre estivesse em excesso, em quantidade suficiente para reagir com os precursores.

A curva de calibração foi construída na faixa de concentração de 0,05 a 100 $\mu\text{g/L}$, com sete a nove pontos e com ajustes lineares ou quadráticos. Na Tabela 9, estão os dados da curva de calibração usada neste experimento.

Tabela 9: Curva de calibração usada no experimento de potencial de formação de THM's.

Analito	Equação	Coefficiente de correlação
TCM	$y = -33,146x^2 + 7438,7x + 2373,9$	0,991
BDCM	$y = -144,24x^2 + 29924x - 654,5$	0,996
DBCM	$y = -119,04x^2 + 24819x - 95,18$	0,995
TBM	$y = -53,565x^2 + 12293x - 3682,5$	0,993

6.3 - Experimentos básicos

6.3.1 - Testes de filtração

A água coletada na Lagoa de Juturnaíba (RJ), em dezembro de 2007, para este experimento possui DOC de 12,27 mg/L.

Tabela 10: Teste de filtração com a água de Juturnaíba.

THM's (µg/L)	TCM	BDCM	DBC	Total THM's
Filtração antes da cloração	63.68	44.02	9.10	116.80
Sem filtração	103.59	12.39	0.72	122.18

Vê-se que há diferença nas concentrações dos diferentes THM's, embora seu total seja próximo. Não houve problemas durante a extração e injeção no GC por conta de não ter sido filtrada a água. Optamos por não filtrar a água nos experimentos seguintes.

A curva analítica utilizada neste experimento foi a mesma utilizada no experimento de potencial de formação de THM's.

6.3.2 - Teste da escolha de qual decolorador deveria ser usado para construção da curva de calibração

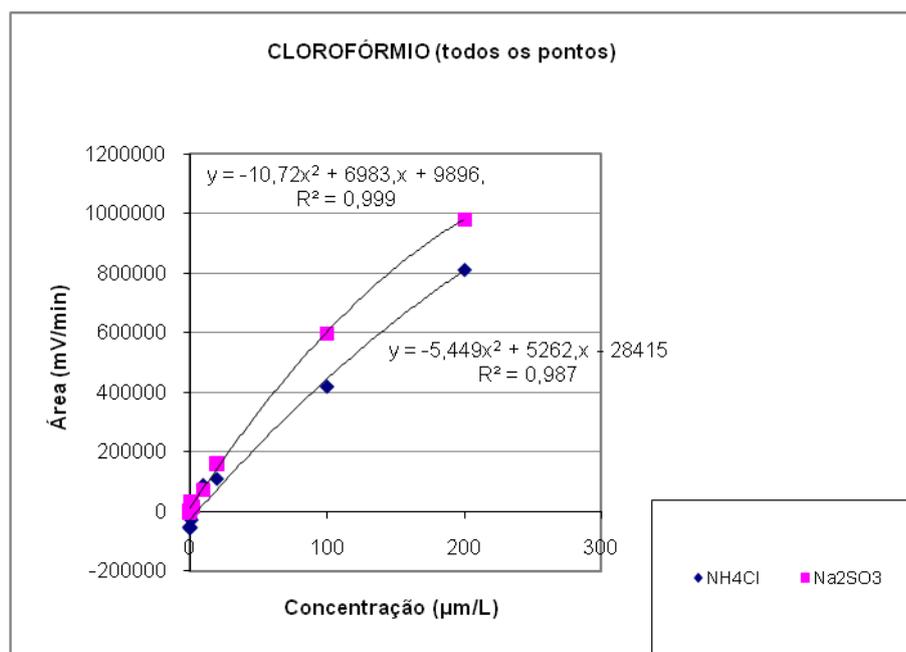
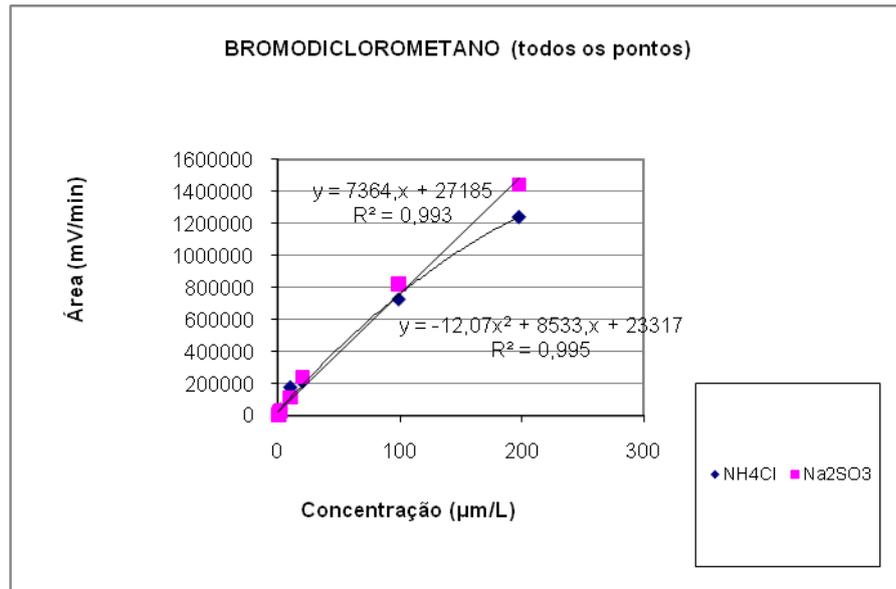
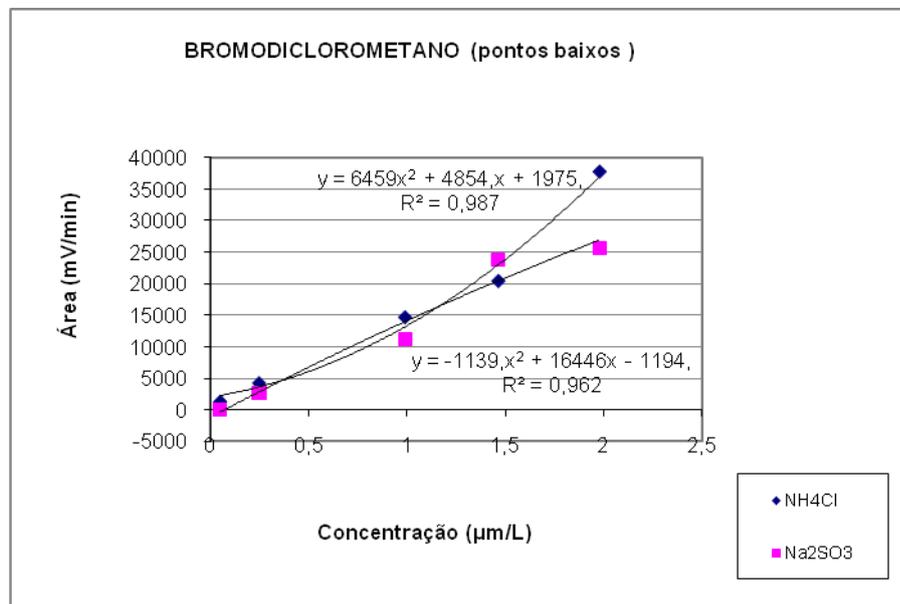


Figura 6: Gráfico das curvas de calibração do clorofórmio utilizando NH_4Cl e Na_2SO_3 como decoloradores, para concentrações de clorofórmio de 0,05 a 200 µg/L na água.



A



B

Figura 7: Gráfico das curvas de calibração do bromodiclorometano utilizando NH₄Cl e Na₂SO₃ como deodorantes, para concentrações de 0,05 a 200 µg/L (A) e 0,05 a 2 µg/L na água (B).

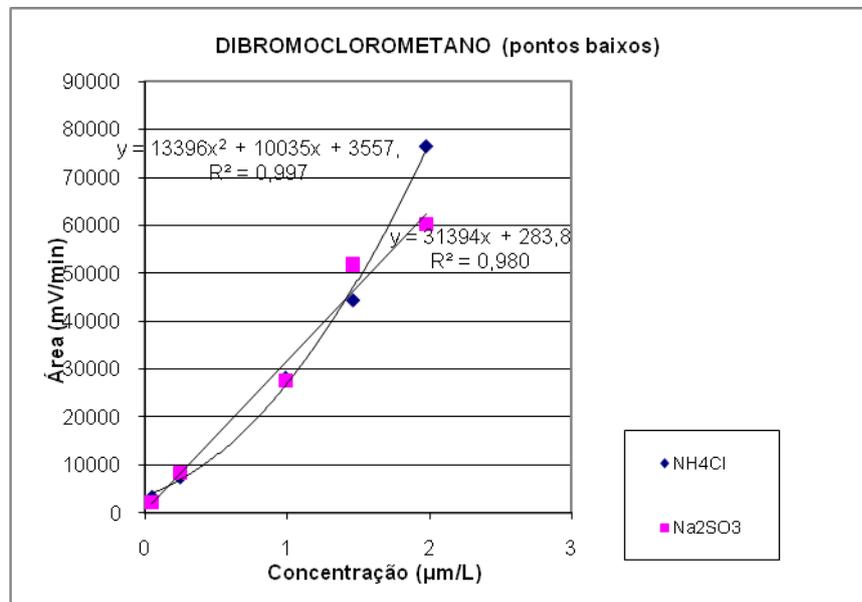
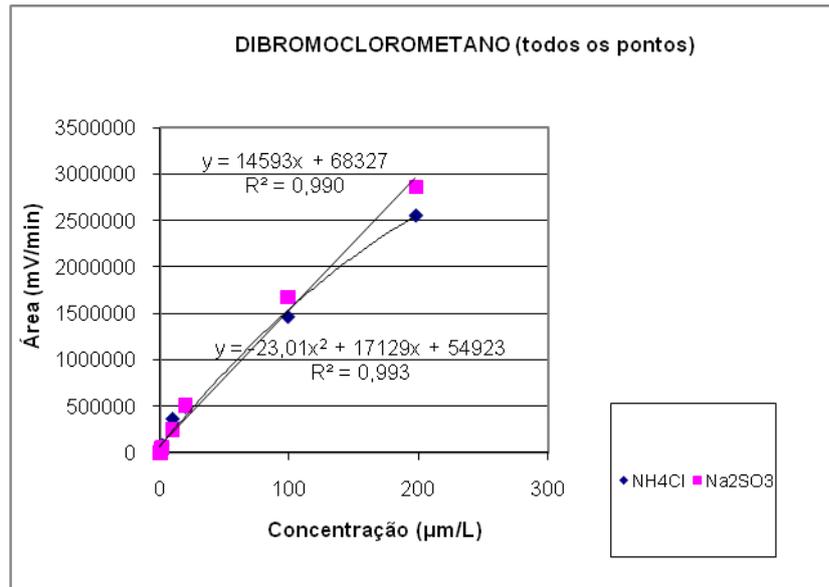


Figura 8: Gráfico das curvas de calibração do dibromoclorometano utilizando NH_4Cl e Na_2SO_3 como dechloradores, para concentrações de 0,05 a 200 $\mu\text{g/L}$ (A) e 0,05 a 2 $\mu\text{g/L}$ na água (B).

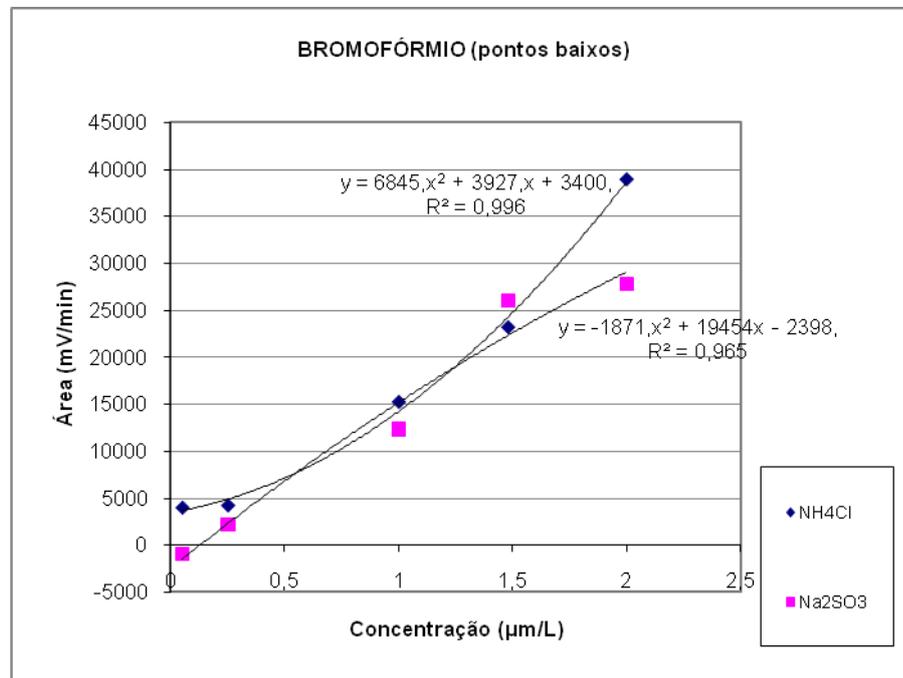
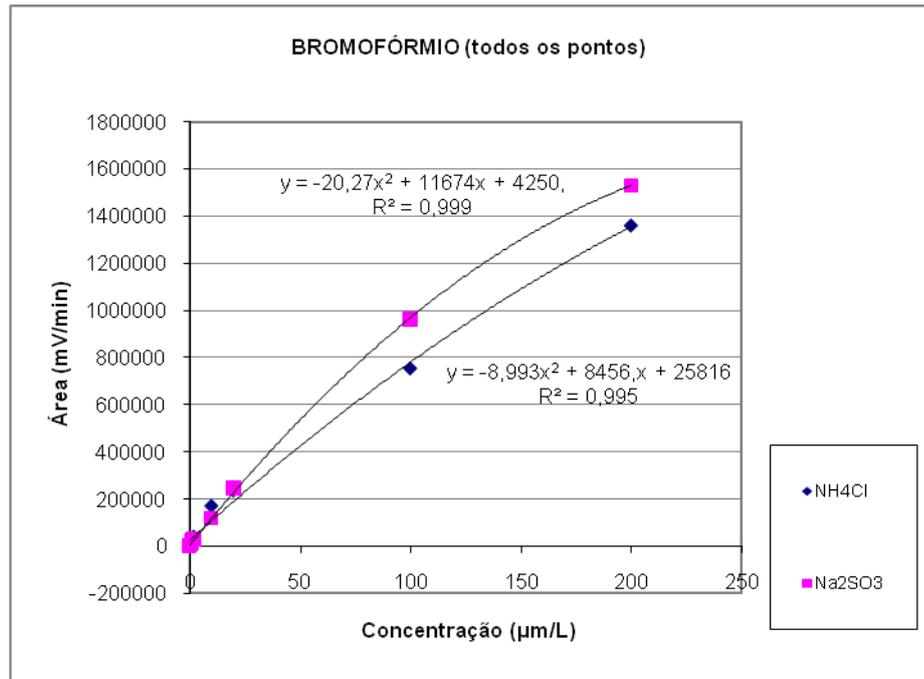


Figura 9: Gráfico das curvas de calibração do bromofórmio utilizando NH_4Cl e Na_2SO_3 como dechloradores, para concentrações de 0,05 a 200 $\mu\text{g/L}$ (A) e 0,05 a 2 $\mu\text{g/L}$ na água (B).

O comportamento das curvas com ambos os dechloradores foi bem semelhante (Figuras de 6 a 9), mostrando que o método foi reprodutível independente de qual dos dois dechloradores foi usado. O problema encontrado na curva de calibração para os pontos de concentração baixa para o clorofórmio foi encontrado com os dois

decoloradores, devido à contaminação por clorofórmio nos reagentes, inclusive no MTBE de alta pureza, ou seja, o branco do método já possui concentrações significativas de clorofórmio.

6.4 – Experimento final

A temperatura da água no momento da coleta foi de 29°C. O pH, foi de aproximadamente, 7.

6.4.1 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (DOC)

Na Tabela 11, encontram-se os valores de carbono orgânico da água de Itaipu utilizada para o experimento de estudo da formação dos DBPs. Esta coleta ocorreu em agosto de 2008.

Tabela 11: Concentração (mg/L) de carbono orgânico na água de Itaipu utilizada para o estudo da formação de DBPs.

Carbono orgânico particulado	DOC	Carbono orgânico total
0,27	3,86	4,14

6.4.2 - Determinação de brometo, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato

Na Tabela 12, observa-se a concentração dos íons na água de Itaipu para o estudo da formação de DBPs. Nota-se que não foram detectados pelo método de cromatografia de troca iônica, íons brometo na água. Esse resultado é relevante, já que os íons brometo também levam à formação de sub-produtos da cloração.

Tabela 12: Concentração (mg/L) dos íons na água de Itaipu coletada para o estudo da formação de DBPs.

Brometo	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Fluoreto
-	2,2	-	0,87	2,0	-	0,12

6.4.3 – Estudo da formação dos subprodutos halogenados resultantes da cloração da água

A água utilizada neste experimento ficou armazenada durante 28 a 34 dias. Usou-se tolueno como preservante.

Na Tabela 13, encontram-se os subprodutos halogenados da cloração da água determinados, suas siglas neste trabalho e os respectivos tempos de retenção cromatográficos. A numeração dos analitos foi dada de acordo com a ordem em que são eluídos. Os analitos (13) e (14) coeluem. O *surrogate* e o padrão interno eluem em cerca de 13,1 e 19,7 min, respectivamente. As Figuras 10, 11 e 12 mostram, respectivamente, cromatogramas típicos obtidos com uma amostra e um padrão, e o cromatograma relativo à água bruta coletada na Hidrelétrica de Itaipu.

Tabela 13: Numeração, sigla, nomenclatura, tempo de retenção e ordem de eluição dos subprodutos halogenados de cloração.

Analito	Nomenclatura	Tr (min)
(1) TCM	Triclorometano ou clorofórmio	5,75
(2) 1-TCEA	1,1,1-Tricloroetano	6,75
(3) TCC	Tetracloroeto de Carbono	7,44
(4) TCAN	tricloroacetoneitrila	7,71
(5) DCAN	Dicloroacetoneitrila	7,95
(6) BDCM	Bromodiclorometano	9,07
(7) TCE	Tricloroeteno ou Tricloroetileno	9,38
(8) CH	Hidrato de cloral	9,58
(9) DCP	1,1,1-Dicloropropanona	10,83
(10) 2-TCEA	1,1,2-Tricloroetano	12,88
(11) TCNM	Tricloronitrometano ou Cloropicrina	13,40
(12) DBCM	Dibromoclorometano	14,03
(13e14) BCAN e DBE	Bromocloroacetoneitrila e 1,2-Dibromoetano	14,50
(15) TECE	Tetracloroeteno ou Tetracloroetileno	14,71
(16) TCP	1,1,1-Tricloropropanona	16,01
(17) TBM	Tribromometano ou Bromofórmio	18,17
(18) DBAN	Dibromoacetoneitrila	18,94
(19) TCPO	Tricloropropano	19,44
(20) DBTCP	1,2-Dibromo-3-cloropropano	24,11

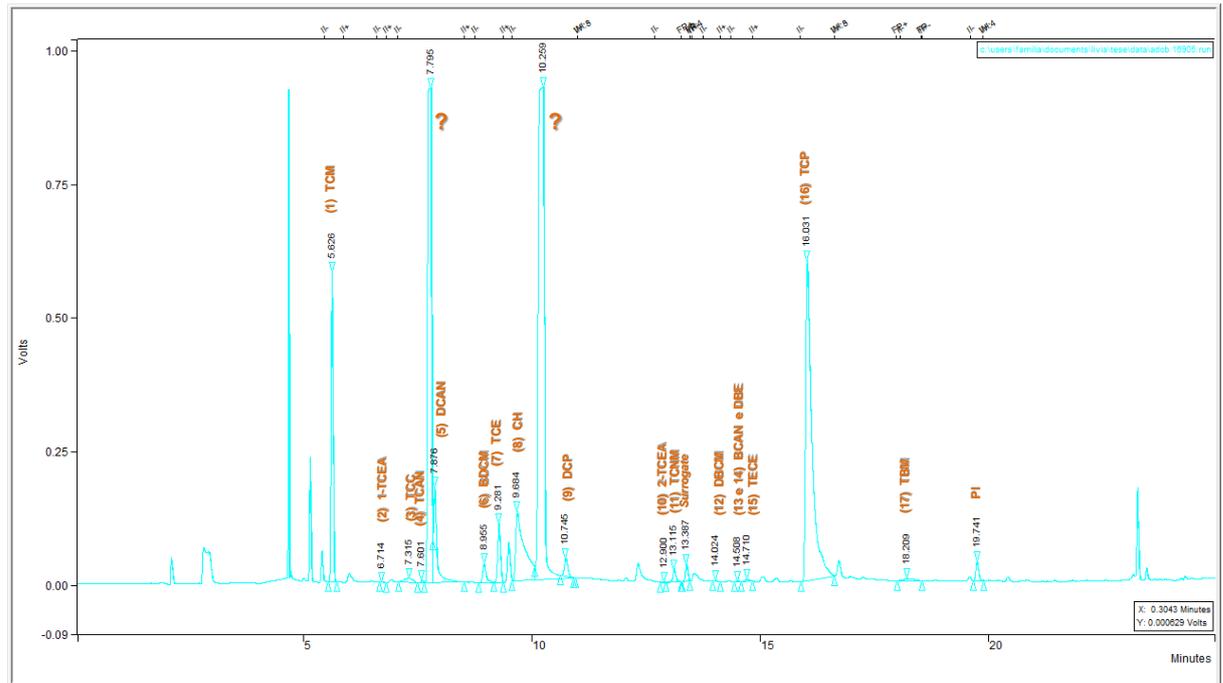


Figura 10: Análise cromatográfica da amostra com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.

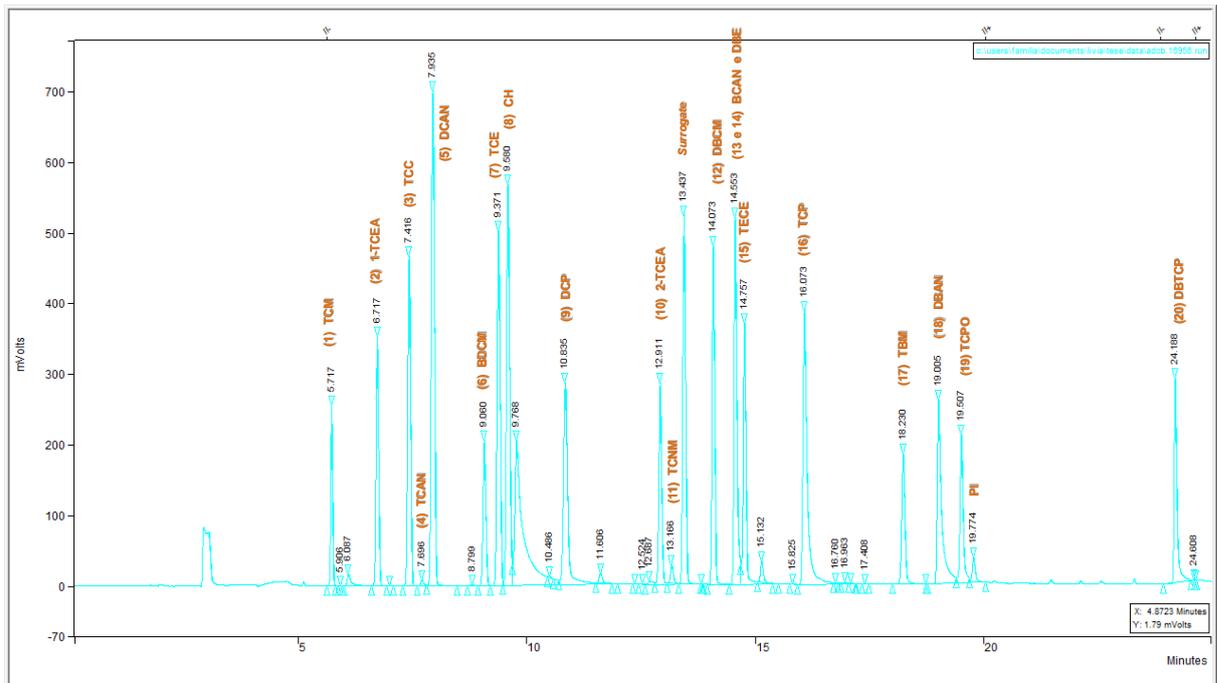


Figura 11: Análise cromatográfica do padrão com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.

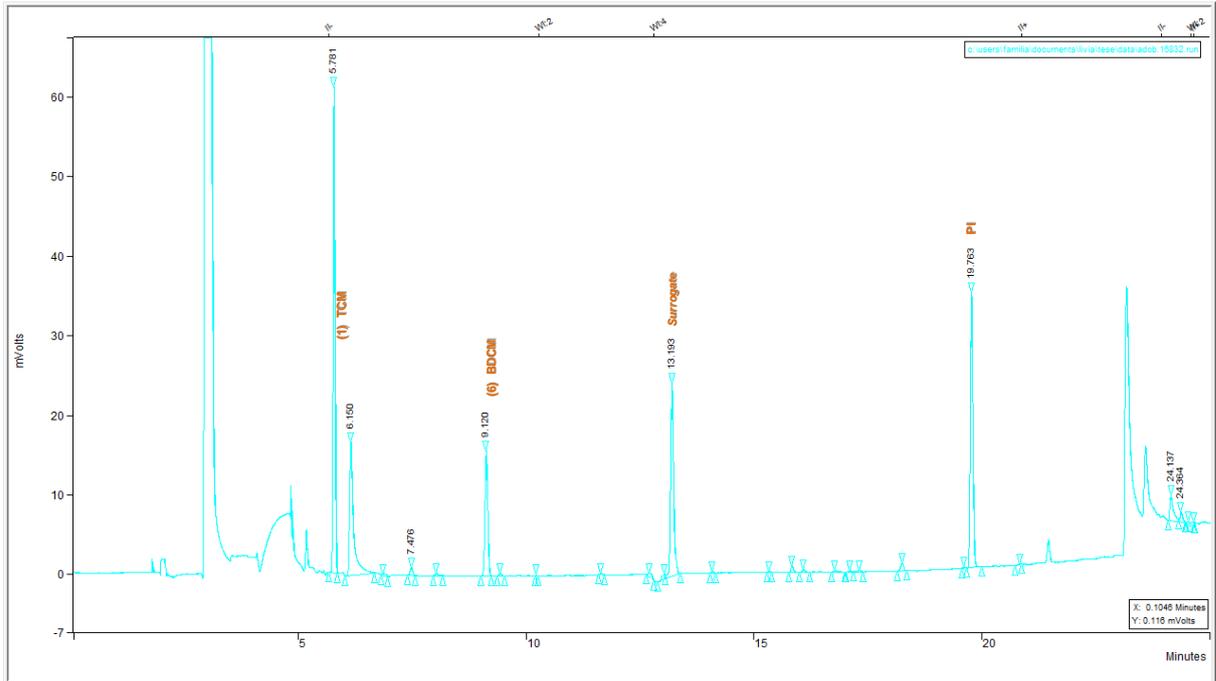


Figura 12: Análise cromatográfica da água bruta de Itaipu com a identificação das substâncias e respectivos tempos de retenção.

6.4.3.1 Curvas analíticas

Tabela 14: Equações das curvas analíticas utilizadas no estudo da formação de DBPs.

Analito	Concentração (µg/L)	Equação
(1) TCM	0,050 - 20	$y = 0,007x^2 + 0,008x + 0,319$
	0,050 - 100	$y = 0,0003x^2 + 0,1290x + 1,0448$
(2) 1-TCEA	0,025 - 10	$y = -0,02x^2 + 0,580x$
(3) TCC	0,13 - 5,1	$y = -0,079x^2 + 1,492x$
(4) TCAN	0,99 - 19,8	$y = -0,00001x^2 + 0,012x$
(5) DCAN	0,050 - 20	$y = -0,009x^2 + 1,309x$
(6) BDCM (área)		$y = 0,238x$
(6) BDCM (altura)	0,25 - 20	$y = 0,9686x$
(7) TCE	0,050 - 20	$y = -0,005x^2 + 0,836x$
(8) CH (NaClO)		$y = -0,012x^2 + 1,045x + 0,191$
(8) CH (DICS)	0,050 - 20	$y = -0,012x^2 + 1,096x$
(9) DCP	0,025 - 100	$y = 0,511x$
(10) 2-TCEA	0,050 - 20	$y = -0,000238x^2 + 0,0685x$
(11) TDNM	0,050 - 20	$y = 0,333x^2 + 0,307x + 0,127$
(12) DBCM	0,050 - 2,0	$y = 0,134x^2 + 0,669x$
(13e14) BCAN e DBE	0,050 - 2,0	$y = 0,162x^2 + 0,766x$
(15) TECE	0,13 - 5,1	$y = -0,086x^2 + 1,111x$
(16) TCP	0,025 - 100	$y = 0,693x + 0,503x$
(17) TBM	0,050 - 20	$y = -0,0048x^2 + 0,3775x$
(18) DBAN	0,25 - 10	$y = 0,555x$
(19) TCPO	0,50 - 20	$y = -0,00038x^2 + 0,0614x$
(20) DBTCP	0,050 - 2,0	$y = 0,0334x^2 + 0,4499x$

Na Tabela 14, estão apresentadas as equações das curvas analíticas dos 20 analitos estudados, assim como a faixa de concentração com que foram construídas. Todos os coeficientes de correlação das curvas foram iguais ou maiores que 0,99.

Para quantificar o TCM, foram utilizadas duas curvas analíticas, uma para concentrações até 20 µg/L e outra para concentrações a partir de 20 µg/L.

6.4.3.2 – LD e LQ

Na Tabela 15, estão relacionados os valores de LD, LQ obtidos neste trabalho e os valores de LD fornecidos pelo método 551.1 da EPA. Alguns valores de LD estão comparáveis), outros estão bem destoantes. O valor mais destoante é o do TCM. Nesta tabela, também está a menor concentração usada para construção da curva analítica de cada analito, chamada de limite da curva (LC).

O LD e LQ foram obtidos pela relação sinal/ruído dos analitos na menor concentração usada para construção da curva analítica. Para alguns analitos, como o TCM, mesmo na concentração mais baixa da curva analítica, o sinal estava muito grande em relação ao ruído, longe do ideal de cinco vezes o ruído. Este fato pode ter sido o responsável por valores tão discrepantes de LD em relação aos valores do método 551.1 da EPA.

Foi usado o LC para os analitos os quais possuíram LC maior do que LQ. Para os analitos que possuíram LC menor do que LQ, utilizou-se o LQ.

Para os analitos TCM, BDCM, TCAN e DCP, o fato do LC ser bem superior ao LQ se deve à falta de linearidade do sinal nas concentrações inferiores.

Tabela 15: Comparação entre LQ, LD, LC e LD do EPA ($\mu\text{g/L}$).

Analito	LQ	LD	LD do EPA	LC
(1) TCM	0,0005	0,0001	0,075	0,050
(2) 1-TCEA	0,002	0,0005	0,005	0,025
(3) TCC	0,001	0,0003	0,004	0,13
(4) TCAN	0,8	0,2	0,004	0,99
(5) DCAN	0,002	0,0005	0,005	0,050
(6) BDCM	0,001	0,0004	0,005	0,25
(7) TCE	0,007	0,002	0,008	0,050
(8) CH	0,05	0,02	0,011	0,050
(9) DCP	0,1	0,04	0,007	0,025
(10) 2-TCEA	0,02	0,006	0,04	0,050
(11) TDNM	0,006	0,002	0,014	0,050
(12) DBCM	0,01	0,003	0,07	0,050
(13e14) BCAN e DBE	0,03	0,01	0,009 e 0,008	0,050
(15) TECE	0,002	0,0005	0,004	0,13
(16) TCP	0,09	0,03	0,016	0,025
(17) TBM	0,01	0,004	0,006	0,050
(18) DBAN	0,03	0,009	0,01	0,25
(19) TCPO	0,05	0,02	0,028	0,50
(20) DBTCP	0,07	0,02	0,009	0,050

6.4.3.3 – Tempos de reação de cloração

Na Tabela 16, estão relacionados os tempos de cloração, e seus respectivos log's, utilizados no estudo da formação de DBPs, para cada concentração e cada clorador.

Tabela 16: Tempo (min) de cloração e seu correspondente em log para o estudo da formação de DBPs.

	DICLORO		HIPO		
	T (min)	Log T (min)	T (min)	Log T (min)	
1 mg/L	T1	2,58	0,41	3	0,48
	T2	8	0,90	8,5	0,93
	T3	13	1,11	13	1,11
	T4	23	1,36	23	1,36
	T5	38	1,58	38	1,58
	T6	1462	3,16	2940	3,47
	T7	4268	3,63	4795	3,68
2,5 mg/L	T1	2	0,30	3	0,48
	T2	8	0,90	9	0,95
	T3	12	1,08	13	1,11
	T4	22	1,34	23	1,36
	T5	37	1,57	38	1,58
	T6	1300	3,11	2855	3,46
	T7	4050	3,61	4765	3,68
5 mg/L	T1	1	0,00	1	0,00
	T2	6	0,78	6,83	0,83
	T3	11	1,04	11	1,04
	T4	21	1,32	21	1,32
	T5	38	1,58	36	1,56
	T6	1617	3,21	1380	3,14
	T7	4362	3,64	2820	3,45
7,5 mg/L	T1	3	0,48	2	0,30
	T2	8,5	0,93	7	0,85
	T3	15,25	1,18	12	1,08
	T4	25	1,40	22	1,34
	T5	40,58	1,61	38	1,58
	T6	1310	3,12	2790	3,45
	T7	4220	3,63	4720	3,67

6.4.3.4 - Determinação de cloro livre

Os teores de cloro livre, determinados pelo método do DPD, nos diversos tempos e nos diferentes níveis de cloração com NaClO e DCIS, encontram-se nas Figuras 15, 16 e 17, e serão discutidos juntamente com os resultados do estudo da formação de DBPs.

6.4.3.5 – Estudo da formação de DBPs

Nas Tabelas 17 e 18, encontram-se os valores das concentrações dos subprodutos halogenados obtidos no estudo da formação de DBPs, utilizando como cloradores DCIS e NaClO, respectivamente.

Embora este experimento tenha sido feito em duplicata, a maioria dos resultados mostrados é oriunda de uma só replicata, o que é permitido pelo método 551.1 US/EPA. Os controles da qualidade com *surrogate* e com padrão interno foram observados para todas as amostras. Nas Tabelas 17 e 18, estão marcadas em amarelo as amostras que tiveram área dos picos de *surrogate* e/ou padrão interno fora da faixa permitida pelo controle da qualidade. A amostra do DCIS de 7,5 mg/L no tempo de T7 foi perdida durante o experimento. Houve a preocupação de se manter todos os valores nas tabelas, porém, para a construção dos gráficos, alguns valores foram, por aparente inconsistência, descartados, na cloração com NaClO:

- Subproduto (1), TCM: tempo T6 da cloração de 7,5 mg/L;
- Subproduto (6), BDCM: tempo T3 da cloração de 7,5 mg/L
- Subproduto (12), DBCM: tempo T5 da cloração de 7,5 mg/L.
- Foi observado que, para muitos analitos, a amostra de NaClO 7,5 mg/L no tempo de T5 teve um comportamento anômalo, apesar dos valores de *surrogate* e padrão interno estarem dentro do permitido. Os valores de concentração dos subprodutos (7) e (12) foram descartados para essa amostra, que está marcada na Tabela 17.

A banda cromatográfica referente ao BDCM apresentou uma análise difícil, porque havia um pico referente a outra substância que co-eluíu com pico do BDCM. Nos casos mais difíceis de integração (concentrações de 5 e 7,5 mg/L), optou-se por utilizar o valor da altura do pico para construção da curva analítica e não a área do pico.

O subproduto DBAN não foi detectado em nenhuma das concentrações de cloração com DCIS. Clorando-se com NaClO, o DBAN foi detectado, mas não quantificado por estar abaixo da menor concentração da curva analítica.

Foram observadas duas bandas cromatográficas nos tempos de retenção de, aproximadamente, 7,9 e 10,2 min, Figura 10. As substâncias relativas a esses picos não foram identificadas, mas não correspondem a nenhum dos analitos abrangidos neste estudo e não aparecem nos cromatogramas da água antes da cloração, Figura 12. Pôde ser visto que ambos têm sua área aumentada com o aumento da cloração, o que sugere que se trata de subprodutos da cloração da água. Em clorações de 5 e 7,5 mg/L chegam a ter sinal superior ao limite do detector de DCE. A presença dessas substâncias se destaca em relação aos outros subprodutos estudados, até mesmo em relação ao clorofórmio. Ambos os cloradores produziram essas substâncias, embora o DCIS as tenha produzido em menor quantidade.

Foram utilizadas quatro concentrações de cloro livre para a cloração da água, porém a concentração de 2,5 mg/L de cloro livre para cloração com dicloroisocianurato de sódio gerou resultados muito próximos aos da cloração a nível de 5 mg/l e optou-se por não tratá-los aqui. Os resultados referentes à concentração de 5 mg/L de cloro livre para cloração com NaClO não foram usados, uma vez que a maior parte dos pontos analisados tiveram valores referentes à área dos picos de “surrogate” ou de padrão interno fora dos limites permitidos pelo método, provavelmente porque este experimento foi a primeira tentativa de se estudar a formação dos DBPs, realizado uma semana antes dos demais.

A água bruta de Itaipu não apresentou nenhum dos subprodutos halogenados em concentrações maiores que os limites utilizados para cada analito, Figura 12.

Alguns valores da concentração dos subprodutos da cloração estão discrepantes. Cada caso foi estudado e alguns deles, eliminados. As Tabelas 17 e 18 apresentam todos os valores obtidos, exceto os sinais saturados. Porém, para análise dos resultados, como, por exemplo, para construção dos gráficos do estudo de formação dos DBPs, alguns valores discrepantes foram ignorados.

Na maioria dos casos de valores discrepantes, observa-se subestimação, ou seja, quando uma amostra possui menor concentração de um analito do que o esperado, ou houve perda do mesmo ou degradação. Os subprodutos halogenados da cloração de água são, em sua maioria, bem voláteis. Dependendo das etapas do processo, eles são perdidos por evaporação com facilidade. Interface água e ar e versão do líquido

aumentam enormemente as perdas. Valores superestimados foram mais raros e têm como principal causa a contaminação. Uma outra causa que pode ser especulada é a falta de homogeneização da massa de água clorada antes da coleta da alíquota referente a determinado tempo de reação.

Tabela 17: Formação dos subprodutos halogenados ($\mu\text{g/L}$) em diferentes tempos e concentrações de cloração com NaIO .

cloro livre	t (min)	TCM	1-TCEA	TCC	TCAN	DCAN	BDCM	TCE	CH	DCP	2-TCEA	TDNM
1 mg/L	3	10	ND	<LC	ND	0,90	<LC	0,43	0,06	<LC	<LC	0,47
	8,5	11	ND	0,21	ND	2,9	<LC	0,67	0,21	<LC	ND	0,50
	13	10	ND	<LC	ND	0,48	<LC	0,63	0,24	<LC	<LC	0,48
	23	11	ND	<LC	ND	0,53	<LC	0,76	0,44	<LC	<LC	0,52
	38	12	ND	<LC	ND	1,4	<LC	0,81	0,75	0,33	<LC	0,53
	2940	16	ND	<LC	<LC	0,39	<LC	1,3	4,6	2,9	<LC	0,49
	4795	16	ND	<LC	1,0	0,35	<LC	1,2	5,6	2,8	<LC	0,45
2,5 mg/L	3	7,1	ND	0,44	ND	4,3	0,66	0,62	0,19	0,35	1,0	0,50
	9	8,8	ND	<LC	<LC	4,2	0,51	0,93	0,47	0,43	0,63	0,53
	13	13	ND	<LC	ND	4,4	0,63	1,1	0,71	2,1	0,58	0,58
	23	12	ND	0,21	ND	4,1	0,48	1,2	1,0	1,6	<LC	0,59
	38	15	ND	0,21	ND	4,2	0,49	1,3	1,5	0,32	0,95	0,63
	2855	34	ND	<LC	3,1	1,9	0,33	3,0	3,6	0,49	<LC	0,67
	4765	>100	0,061	0,23	7,7	1,7	<LC	6,3	5,8	1,7	0,63	0,90
5 mg/L	1	10	ND	0,15	ND	4,3	0,64	0,68	0,12	<LC	ND	0,37
	6,83	13	ND	<LC	ND	5,0	0,70	1,4	0,55	0,62	0,89	0,53
	11	14	0,066	<LC	ND	4,1	0,72	1,4	0,47	0,75	0,67	0,45
	21	15	0,068	<LC	<LC	4,6	0,73	1,6	0,66	1,8	ND	0,49
	36	16	0,072	<LC	<LC	6,5	0,67	1,9	1,0	4,3	ND	0,50
	1380	>100	0,042	<LC	5,2	25	<LC	12	5,2	53	ND	0,78
	2820	>100	ND	<LC	3,7	16	<LC	7,5	3,3	35	ND	0,61

Continuação da Tabela 17.

cloro livre	t (min)	DBCM	BCAN e DBE	TECE	TCP	TBM	DBAN	TCPO	DBTCP	Σ analitos	TTHM's
1 mg/L	3	<LC	ND	<LC	0,85	<LC	<LC	ND	ND	13	10
	8,5	0,076	<LC	<LC	1,1	0,121	<LC	ND	<LC	17	12
	13	<LC	<LC	<LC	1,1	<LC	<LC	ND	<LC	13	10
	23	<LC	<LC	<LC	1,4	<LC	<LC	ND	<LC	15	11
	38	<LC	0,081	<LC	1,9	<LC	<LC	ND	0,074	17	12
	2940	<LC	0,081	<LC	0,36	<LC	<LC	ND	<LC	26	16
	4795	<LC	0,083	<LC	0,55	<LC	<LC	ND	ND	28	16
2,5 mg/L	3	<LC	<LC	0,19	1,1	0,24	<LC	ND	0,069	17	8,0
	9	<LC	0,10	0,17	2,4	0,77	<LC	ND	<LC	20	10
	13	0,33	0,076	0,19	2,9	6,9	<LC	<LC	0,068	27	14
	23	<LC	0,086	0,17	3,2	0,34	<LC	<LC	0,068	25	13
	38	0,060	0,11	0,19	4,0	0,63	<LC	ND	ND	30	16
	2855	0,22	0,17	0,36	16	1,5	<LC	<LC	ND	65	36
	4765	1,5	0,17	<LC	ND	20	<LC	<LC	ND	-	-
5 mg/L	1	0,085	<LC	<LC	0,93	0,36	<LC	ND	ND	18	11
	6,83	0,11	0,27	0,19	2,3	0,55	<LC	<LC	ND	26	14
	11	0,15	0,12	0,18	2,3	1,78	<LC	ND	ND	27	17
	21	0,15	0,055	<LC	3,2	1,39	<LC	ND	<LC	30	17
	36	0,16	0,13	<LC	5,6	1,78	<LC	ND	<LC	39	19
	1380	0,15	0,16	<LC	>100	<LC	<LC	0,64	ND	-	-
	2820	0,12	0,078	<LC	>100	0,21	<LC	ND	ND	-	-

Continuação da Tabela 17.

cloro livre	t (min)	TCM	1-TCEA	TCC	TCAN	DCAN	BDCM	TCE	CH	DCP	2-TCEA	TDNM
7,5 mg/L	2	15	ND	0,25	ND	5,8	<LC	1,1	0,30	0,44	0,90	0,58
	7	15	ND	0,22	ND	6,7	2,0	1,3	0,64	0,69	1,0	0,72
	12	10	ND	0,30	ND	4,8	0,019	0,96	1,5	0,67	1,2	0,65
	22	15	ND	0,49	ND	3,8	2,0	1,4	1,8	<LC	0,95	0,85
	38	94	0,0384783	1,1	4,7	5,9	1,1	11	3,5	18	0,99	0,98
	2790	6	<LC	0,48	7,3	4,2	1,7	3,2	11	1,6	0,63	1,1
	4720	>100	0,036	0,66	9,1	4,7	1,6	5,4	1,2	1,6	0,82	1,2

Continuação da Tabela 17.

cloro livre	t (min)	BDCM	BCAN e DBE	TECE	TCP	TBM	DBAN	TCPO	DBTCP	Σ analitos	TTHM's
7,5 mg/L	2	0,28	<LC	<LC	1,7	4,3	<LC	ND	0,089	31	20
	7	0,27	<LC	<LC	3,9	1,7	<LC	ND	0,094	35	19
	12	<LC	0,049	1,8	4,7	0,58	<LC	ND	0,15	28	11
	22	0,054	<LC	0,18	5,5	0,63	<LC	ND	<LC	32	17
	38	5,4	0,091	0,22	6,5	7,2	<LC	4,5	ND	159	102
	2790	0,065	0,095	0,21	49	0,18	<LC	ND	ND	-	-
	4720	1,9	0,052	<LC	50	30	<LC	ND	<LC	392	-

Tabela 18: Formação dos subprodutos halogenados ($\mu\text{g/L}$) em diferentes tempos e concentrações de cloração com DCIS.

cloro livre	t (min)	TCM	1-TCEA	TCC	TCAN	DCAN	BDCM	TCE	CH	DCP	2-TCEA	TDNM
1 mg/L	2,58	3,0	<LC	<LC	ND	1,3	0,13	0,32	0,089	0,34	ND	<LC
	8	5,1	ND	<LC	ND	1,4	<LC	0,19	0,29	0,36	ND	0,063
	13	7,4	ND	<LC	ND	0,87	<LC	0,74	0,18	0,45	ND	0,071
	23	7,8	ND	<LC	ND	0,52	<LC	0,58	0,22	0,50	ND	0,12
	38	10	ND	<LC	ND	3,1	<LC	1,2	0,34	0,69	<LC	0,13
	1462	13	ND	<LC	ND	0,10	<LC	1,4	0,68	1,6	<LC	0,15
	4268	13	ND	<LC	<LC	0,071	<LC	1,3	0,65	1,7	ND	<LC
5 mg/L	1	5,0	ND	0,13	ND	3,7	0,92	0,42	ND	0,46	0,61	0,064
	6	3,7	ND	<LC	ND	3,6	0,54	0,55	ND	0,57	<LC	0,086
	11	6,3	0,13	<LC	ND	1,6	0,75	0,73	0,21	0,50	<LC	0,12
	21	6,6	ND	<LC	ND	3,1	0,65	0,78	0,44	0,44	<LC	0,11
	38	9,0	ND	<LC	ND	1,5	0,80	1,1	0,54	0,50	<LC	0,16
	1617	31	ND	<LC	2,2	4,2	0,57	2,8	3,7	1,8	<LC	0,43
	4362	47	ND	<LC	4,5	1,7	0,50	3,6	5,3	2,5	<LC	0,66
7,5 mg/L	3	4,9	ND	0,29	ND	3,9	1,7	0,64	0,20	0,62	1,0	0,16
	8,5	7,8	0,048	0,23	ND	3,8	1,3	1,0	0,38	9,2	<LC	0,15
	15,25	8,7	ND	0,14	ND	4,5	1,4	1,2	0,39	0,62	<LC	0,14
	25	17	ND	0,23	ND	3,6	1,4	1,7	0,62	4,9	<LC	0,19
	40,58	10	ND	<LC	ND	3,2	1,1	1,4	0,69	0,56	<LC	0,19
	1310	33	ND	<LC	3,8	4,9	0,66	3,0	4,5	0,47	ND	0,50
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação da Tabela 18.

Cloro livre	t (min)	DBCM	BCAN e DBE	TECE	TCP	TBM	DBAN	TCPO	DBTCP	Σ analitos	TTHM's
1 mg/L	2,58	<LC	<LC	<LC	0,35	<LC	ND	ND	<LC	5,5	3,1
	8	<LC	0,14	<LC	0,57	<LC	ND	ND	<LC	8,1	5,1
	13	<LC	<LC	<LC	0,73	<LC	ND	ND	<LC	10	7,4
	23	0,065	<LC	<LC	0,78	0,11	ND	ND	<LC	11	8,0
	38	0,093	<LC	<LC	0,86	0,27	ND	ND	ND	17	11
	1462	0,080	<LC	<LC	1,2	0,16	ND	ND	<LC	18	13
	4268	0,074	<LC	<LC	0,44	<LC	ND	ND	0,097	17	13
5 mg/L	1	0,053	0,067	<LC	0,81	0,11	ND	ND	0,097	12	6,1
	6	0,052	<LC	<LC	0,90	<LC	ND	ND	<LC	10	4,3
	11	0,071	<LC	<LC	0,79	0,058	ND	ND	<LC	11	7,2
	21	0,067	<LC	<LC	1,4	0,047	ND	ND	<LC	14	7,3
	38	0,30	<LC	<LC	1,8	<LC	ND	ND	<LC	16	10
	1617	0,34	0,11	0,21	19	2,1	ND	ND	ND	68	34
	4362	0,16	0,13	0,29	47	0,055	ND	<LC	<LC	114	48
7,5 mg/L	3	0,064	0,086	0,17	0,87	0,20	ND	<LC	<LC	15	6,9
	8,5	0,11	<LC	<LC	1,2	0,34	ND	<LC	0,081	26	10
	15,25	0,092	<LC	<LC	1,3	0,20	ND	<LC	<LC	19	10
	25	0,34	<LC	<LC	1,9	1,2	ND	<LC	<LC	33	20
	40,58	0,10	<LC	<LC	3,0	0,18	ND	ND	<LC	21	12
	1310	0,16	0,15	0,37	11	0,22	ND	ND	ND	62	34
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda:

Surrogate ou padrão interno fora da faixa de 80-120 %.

Esta amostra teve comportamento anômalo

ND: não foi determinado.

LC: menor que o limite da curva analítica, menor que a menor concentração da curva analítica.

7. DISCUSSÃO

7.1 – Testes ecotoxicológicos com o mexilhão dourado

A LC 50 de 10 mg/L de cloro livre para DCIS foi determinada para organismos adultos. Como larvas são mais sensíveis que organismos adultos, a LC 50 das larvas ainda é menor que 10 mg/L.

Com base nesses resultados, optou-se por fazer o estudo da formação de DBPs com concentrações de cloro livre abaixo de 10 mg/L.

7.2 Adaptação do método original

Teste dos decloradores

Como um dos objetivos do presente trabalho foi o estudo da formação de subprodutos da desinfecção (DBPs) em diversos níveis de cloração da água, inclusive eventualmente maiores dos que os usados para a produção de água potável, foi feita uma modificação na metodologia US/EPA (Método 551.1), aumentando-se a quantidade de declorador, de modo a que este estivesse em excesso mesmo a níveis de até 50 mg/L de cloro livre.

Foi necessário por isso testar a faixa de aplicação e a sensibilidade do método modificado. Foram testados os dois decloradores indicados na metodologia original. A sensibilidade foi semelhante nos dois casos, já que as curvas praticamente se sobrepuseram, e a faixa de aplicação também foi semelhante, com ajuste linear ou quadrático das curvas analíticas, como recomendado na metodologia original.

Teste de filtração

Também visando obter resultados próximos à situação real de cloração de águas naturais usadas nas tubulações de usinas hidroelétricas, optou-se aqui por não filtrar a água. Por isso, comparou-se a cloração de uma água natural filtrada com a de uma não filtrada. Devido à dificuldade de se conseguir água da usina de Itaipu, o teste foi feito com água coletada no reservatório de Juturnaíba /RJ.

O teor de TTHMs observado em ambos os casos foi equivalente, mas a sua distribuição entre os analitos foi bem diferente: observou-se uma formação maior de clorofórmio e menor dos trihalometanos bromados no caso do experimento em que a

água não filtrada, enquanto que, no experimento onde houve filtração, essa diferença da distribuição foi bem menos discrepante.

7.3 - Formação de sub-produtos da cloração nas águas da Hidrelétrica de Itaipu

7.3.1 - Carbono orgânico e potencial de formação de THMs

É importante ressaltar que a água da Hidrelétrica de Itaipu utilizada no experimento do potencial de formação de THM's foi coletada em dezembro, ou seja, no período chuvoso do ano, em que a água fica rica em matéria orgânica. A água utilizada no estudo da formação de DBPs foi coletada em agosto, no período seco do ano em que a água fica pobre em matéria orgânica. Isto pode ser comparado com os valores de carbono orgânico que caem à metade, aproximadamente, no período de seca (9,4 para 4,1, mg/L, respectivamente)

7.3.2 - Estudo da formação de sub-produtos da cloração

7.3.2.1 - Quantidade e distribuição dos sub-produtos de cloração

Em geral o DCIS produziu menores teores de sub-produtos clorados. Nas tabelas do estudo da formação de DBPs, observa-se que, clorando com DCIS não se atinge o limite máximo de 1000 µg/L de THMs da Legislação Brasileira para efluentes, mesmo nas condições extremas do experimento de concentração de cloração de 7,5 mg/L de cloro livre e de tempo de reação de 21 h, já que a amostra desta concentração no tempo de 72 h foi perdida. Em tempos longos de cloração com NaClO, o estudo foi prejudicado, na concentração de 7,5 mg/L, e no último tempo da concentração de 2,5 mg/L, seja por não se atingir os critérios de qualidade, ou pela obtenção de um valor inconsistente.

Considerando a cloração nas tubulações de uma usina hidrelétrica, o tempo que a água leva para percorrê-las é de poucos minutos. Então, nas concentrações estudadas, o efluente teria uma concentração de TCM, TC e TCE bem menor que o máximo de 1000 µg/L recomendado pela Legislação Brasileira. No meio ambiente, na massa de água do rio, o cloro livre residual continuaria no entanto agindo, sendo diluído e volatilizado e eventualmente formando mais subprodutos.

Este mesmo estudo com a água de um período chuvoso, mostraria provavelmente uma quantidade de subprodutos halogenados muito maior.

Dos vinte compostos estudados, destacaram-se TCM, DCAN, e TCP, em ordem decrescente de abundância, seguidos BDCM, TECE, CH, TCNM.

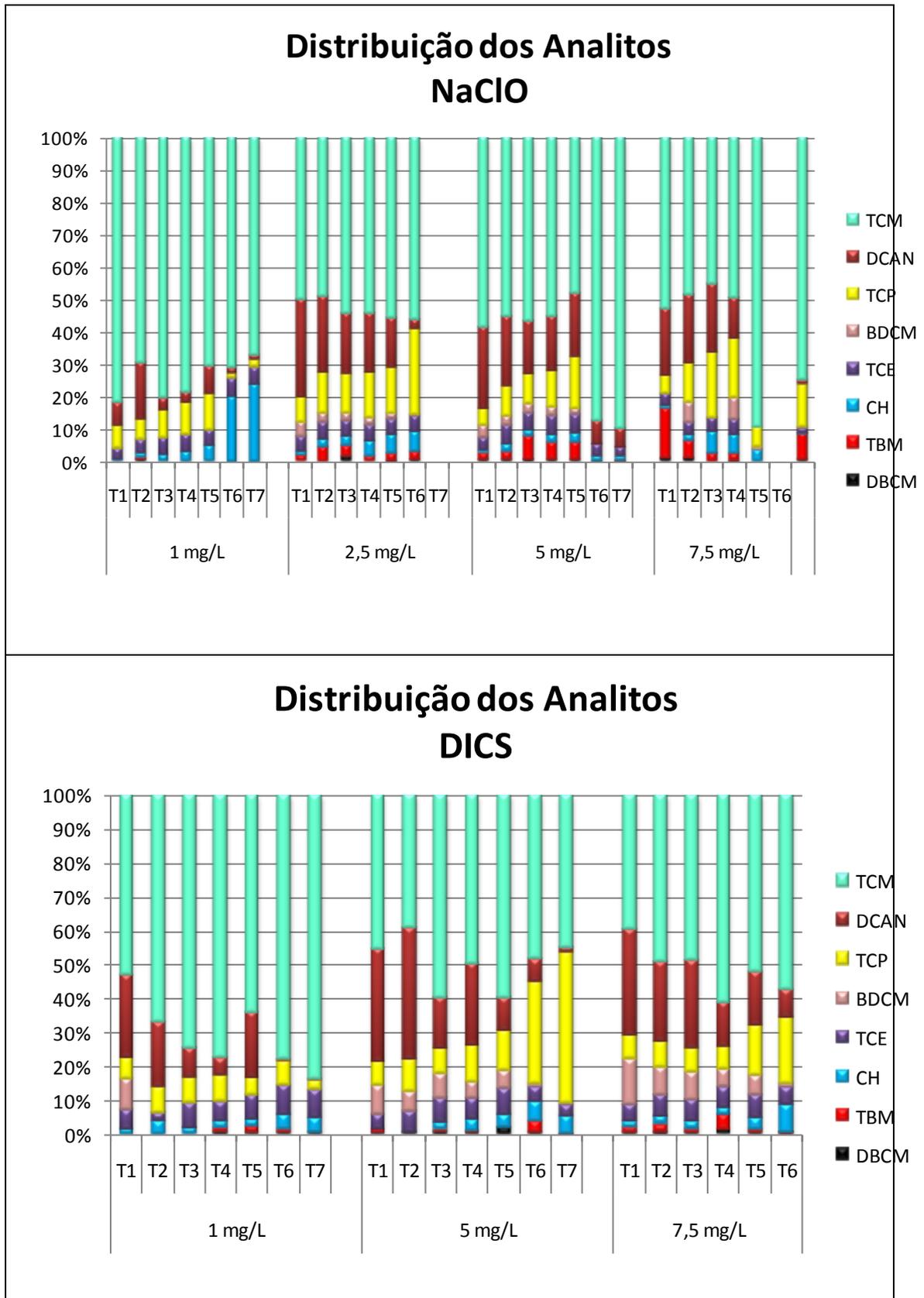


Figura 13: Distribuição dos analitos ao longo do estudo da formação de DBPs, utilizando os respectivos cloradores.

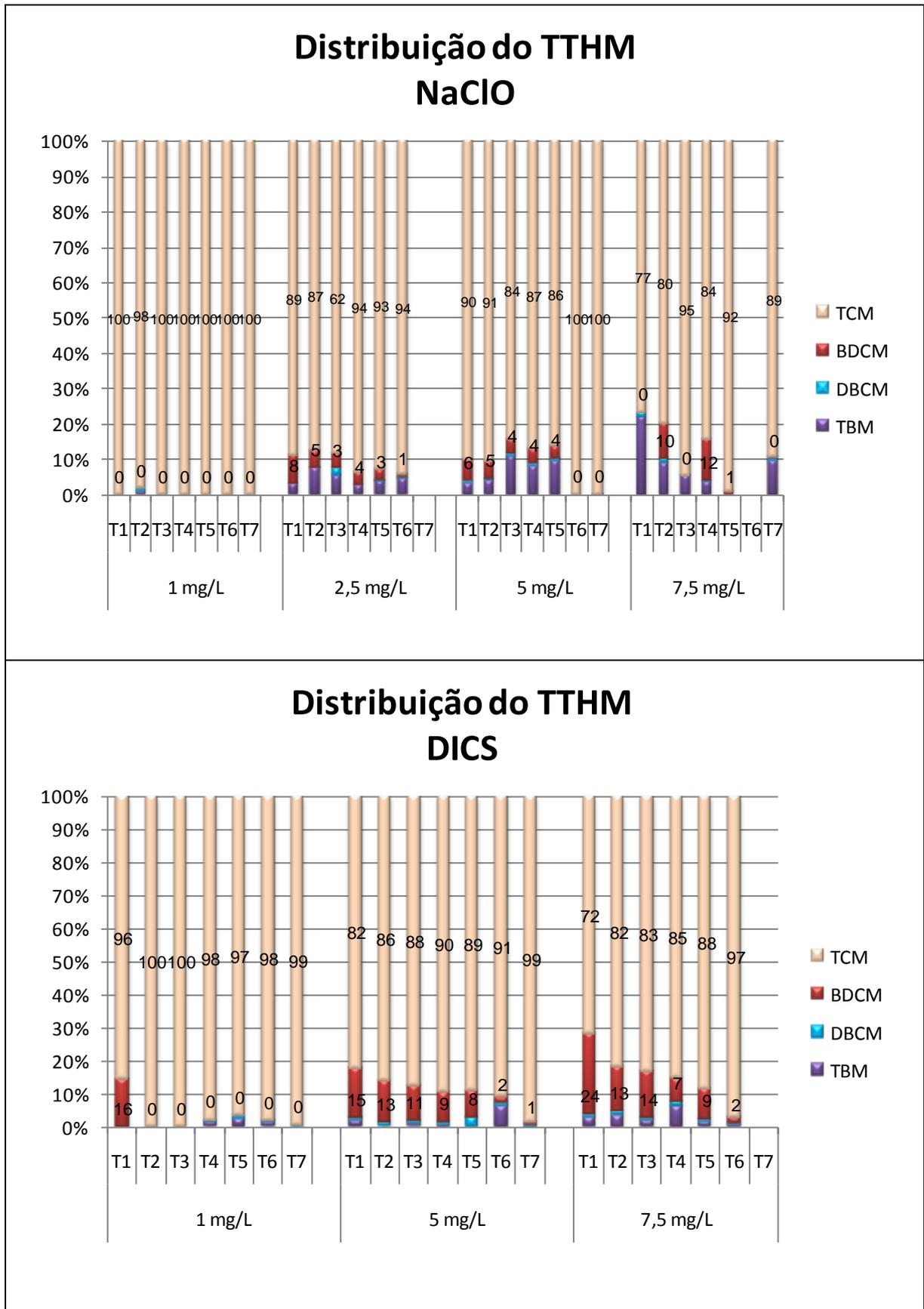


Figura 14: Distribuição dos THM's ao longo do estudo da formação de DBPs, utilizando os respectivos cloradores

Os trihalometanos BDCM, DBCM e TBM estiveram presentes em concentrações muito baixas, menores do que as esperadas (Figuras 13 e 14). Possivelmente, a ausência ou presença em quantidades não detectadas de íons brometo foram responsáveis por esse comportamento. O TCM está sempre em grande quantidade, oscilando por volta de 60%. Essas observações são relativas a ambos os cloradores utilizados.

Na Figura 13, observa-se o predomínio do TCM quando se compara a concentração dos THM's. Na cloração de 1 mg/L de cloro livre, a concentração de TCM é de, praticamente, 100%. Nas demais concentrações, este valor é de, aproximadamente, 90%, para ambos os cloradores.

É importante lembrar que, nos tempos de cloração de 24 e 48 h com 5 mg/L cloro livre de NaClO, no cromatograma os picos referentes a TCP ultrapassaram o limite máximo detectável pelo aparelho na sensibilidade usada e, por essa razão, não foram quantificados.

Segundo Sorlini *et al.* (2005), em águas de concentração baixa de brometo, o TCM representa 60% dos TTHM. Isto não foi observado neste trabalho, porém aqui o TCM representou cerca de 60% de todos os subprodutos halogenados estudados.

7.3.2.2 - Estudo da formação dos principais DBPs observados

Para uma melhor visualização do comportamento ao longo do tempo dos analitos como um todo, foram construídos gráficos (Figuras 15, 16 e 17) de concentração x log [tempo] e de log [concentração] x log [tempo], após cloração da água de Itaipu com NaClO ou DCIS, nas diferentes concentrações estudadas. A variação de cloro livre medido pelo método do DPD também é mostrada.

Vale ressaltar que o método do DPD é capaz de distinguir cloro livre de cloro combinado, como é o caso das cloraminas. No entanto, todo o cloro disponível nos isocianuratos, como é o caso do DCIS, é detectado por este método como cloro livre (OCC, 1997), mostrando que isocianuratos liberam rapidamente o cloro sob a forma de HClO, que é então consumido. Segundo esta mesma referencia, a hidrólise do HClO tem uma meia vida (tempo para hidrolisar 50 % do composto) de 0,024 s e a de monocloroisocianurato é de 0,25 s; a do DCIS seria ainda menor de que a do mono-cloro.

Os DBPs formados em quantidades extremamente baixas, apesar de listados nas tabelas, não foram representados.

Na cloração com 1 mg/L de cloro livre (Figuras 15), houve um decréscimo exponencial do cloro, chegando a praticamente zero, ou seja, descontando possíveis perdas, o cloro livre foi totalmente consumido pela matéria orgânica.

Quando comparadas as clorações com hipoclorito e diclorosiocianurato, nota-se que, ao fim do tempo estudado, a formação de TCM, principal produto, já se estabilizara, o que está perfeitamente coerente com a exaustão do cloro livre observada. Apesar da quantidade final de clorofórmio formado ter sido semelhante, a produção, ao longo do tempo, foi diferente. Tanto os teores de CH e TCP formados quanto a sua variação no tempo diferiram e foram maiores para o NaClO. O desaparecimento gradual de TCP aqui observado também foi relatado após a cloração de águas de rios na Grécia; sugere-se que a TCP decomposta esteja contribuindo para a formação de clorofórmio (NIKOLAOU et al., 2002). De fato, metil-cetonas são precursores do clorofórmio (CHAWLA et al., 1983).

Na Figura 16, está representada a formação ao longo do tempo dos DBPs, após cloração com NaClO e DCIS a níveis de 2,5 mg/L e de 5 mg/L respectivamente. As medidas de cloro livre, no caso do NaClO, foram altas nos tempos iniciais, superiores ao valor esperado de 2,5 mg/L. Não está bem clara a causa destes valores.

A comparação, neste caso, dos DBPs formados por ambos os cloradores revela comportamentos bem semelhantes, tanto em concentrações quanto nos analitos formados. No entanto, considerando que a concentração de cloro livre inicial no caso do NaClO era mais baixa, os resultados sugerem que a cloração com DCIS leve a concentrações de DBPs mais baixas do que com quantidades equivalentes de NaClO.

Na Figura 17 podem ser vistos os principais DBPs formados após cloração com NaClO ou DCIS a 7,5 mg/L de cloro livre. As curvas de cloro livre obtidas foram semelhantes para a cloração com ambos os cloradores, mas os valores observados não tiveram um decréscimo exponencial com o tempo, como esperado. Os valores iniciais, teoricamente de 7,5 mg/L, não foram detectados. Por outro lado, ao longo do tempo, o cloro livre se manteve em torno de 3 mg/L. Neste caso o cloro parece ter estado em grande excesso em relação à matéria orgânica. A formação dos DBPs foi maior no caso do NaClO, onde se observou maiores concentrações de

clorofórmio e dos principais compostos observados (TCP e CH). Nota-se também que, provavelmente pela presença de excesso de cloro livre, não se observa a decomposição da TCP. O valor de cloro livre medido em T6 foi incoerente e muito alto, para ambos os cloradores. Não foi possível rastrear a causa desta anomalia.

Dados da literatura sobre a cinética de cloração com Cl_2 ou com uma mistura de Cl_2 e ácido cianúrico (15:1), aqui comparável aos resultados obtidos com NaClO ou com DCIS, revelam uma redução de 24 % dos THMs pelo uso da mistura (FELDSTEIN et al, 1985). Segundo Feldstein, a redução da concentração de THMs formados na cloração com isocianuratos clorados poderia ser explicada pela presença, nas águas naturais, de diferentes tipos de precursores. No modelo clássico da “reação do halofórmio” onde precursor é uma metil-cetona, a etapa determinante da velocidade da reação é a conversão do substrato (metil-cetona) da forma ceto- para a forma enólica. Assim, na presença deste único tipo de precursor, a cloração com DCIS ou NaClO geraria iguais quantidades de DBPs, já que isocianuratos clorados liberam cloro rapidamente à medida em que o cloro vai sendo consumido. Em águas naturais, outros precursores podem estar presentes, e as velocidades destas reações de cloração podem ter uma etapa determinante dependente da concentração de cloro livre, que é maior o caso do NaClO .

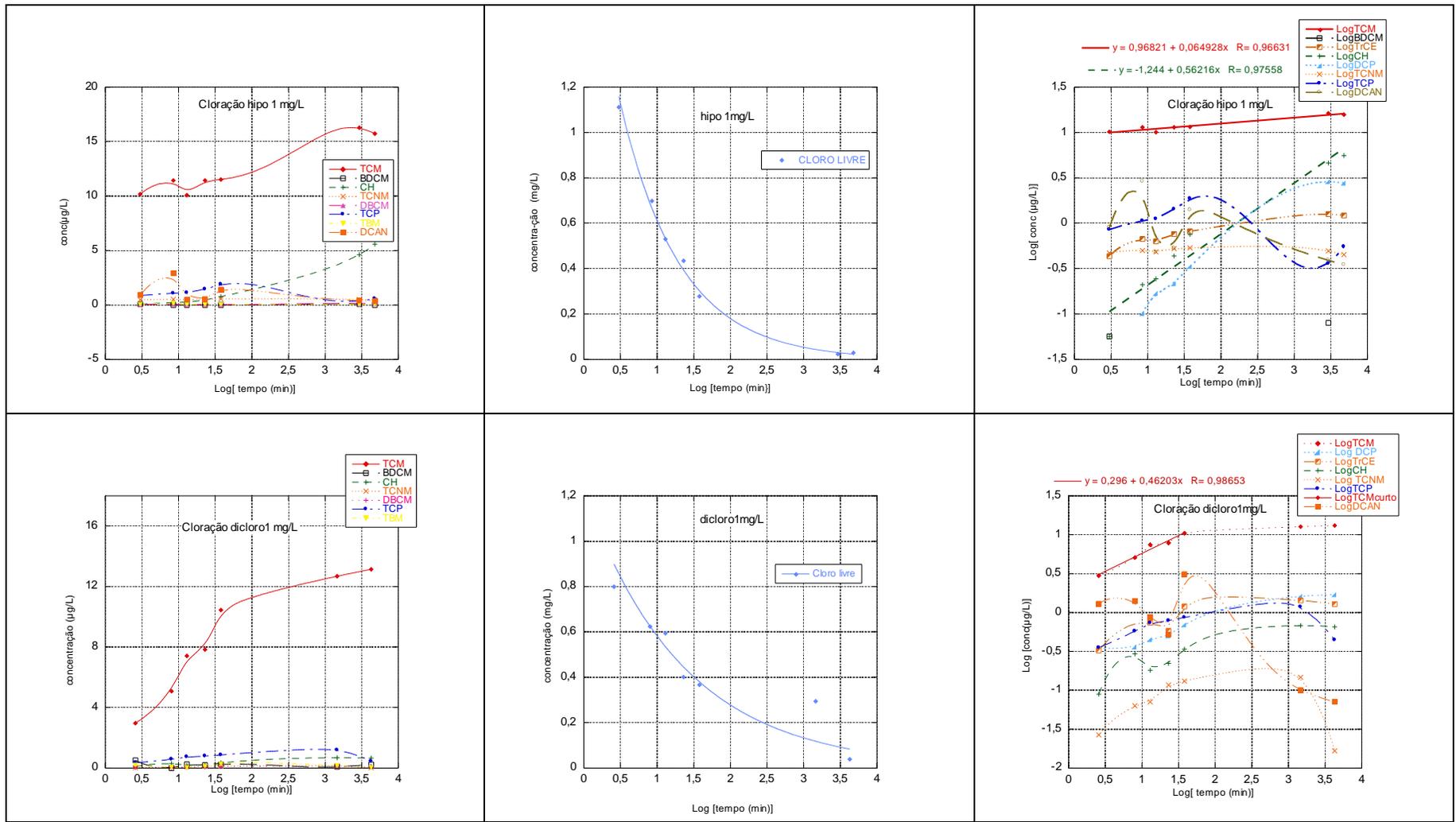


Figura 15: Formação de DBP's após cloração com NaClO ou DCIS, (1 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)

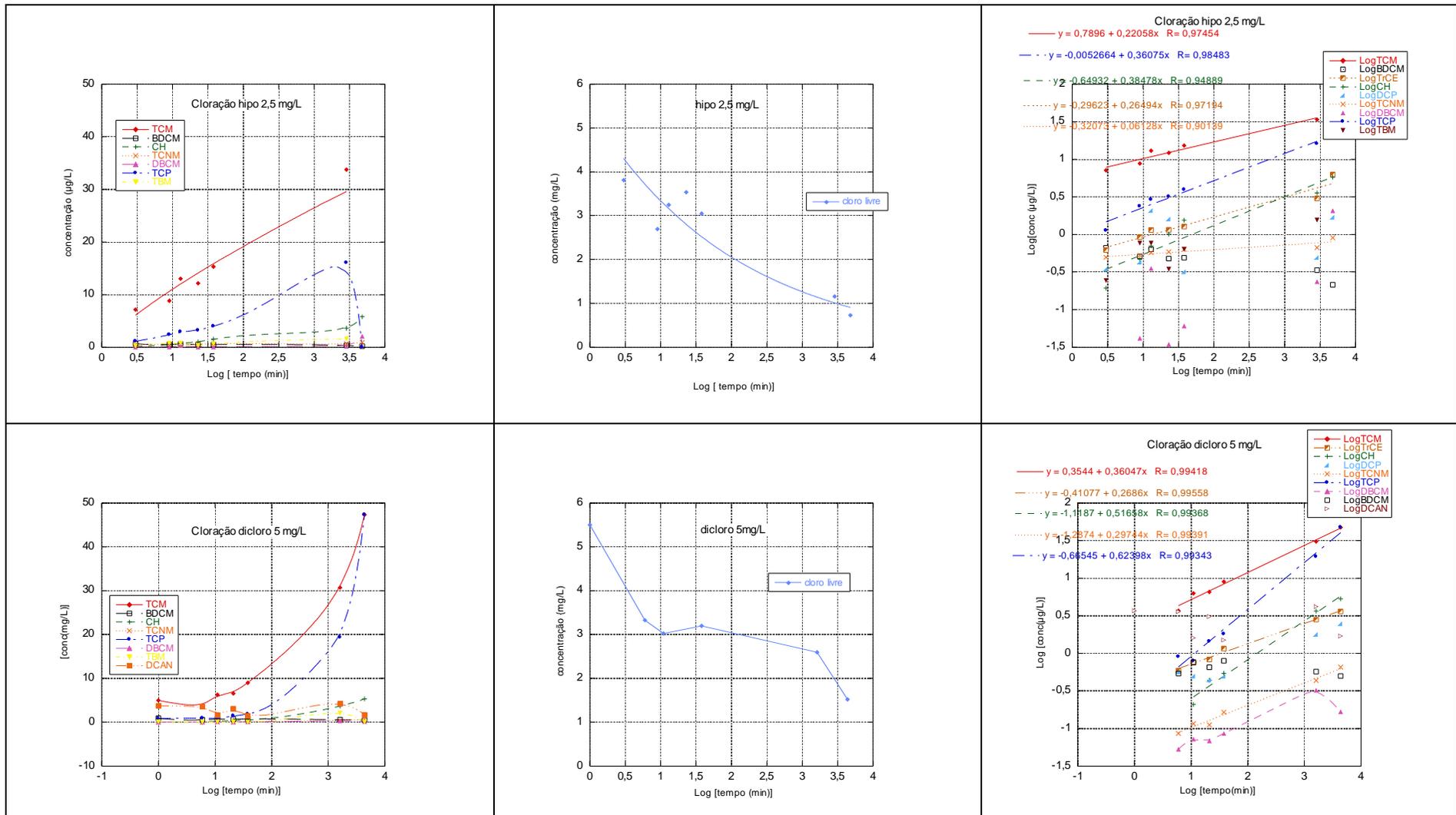


Figura 16: Formação de DBP's após cloração com NaClO ou DCIS , (2,5 e 5 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)

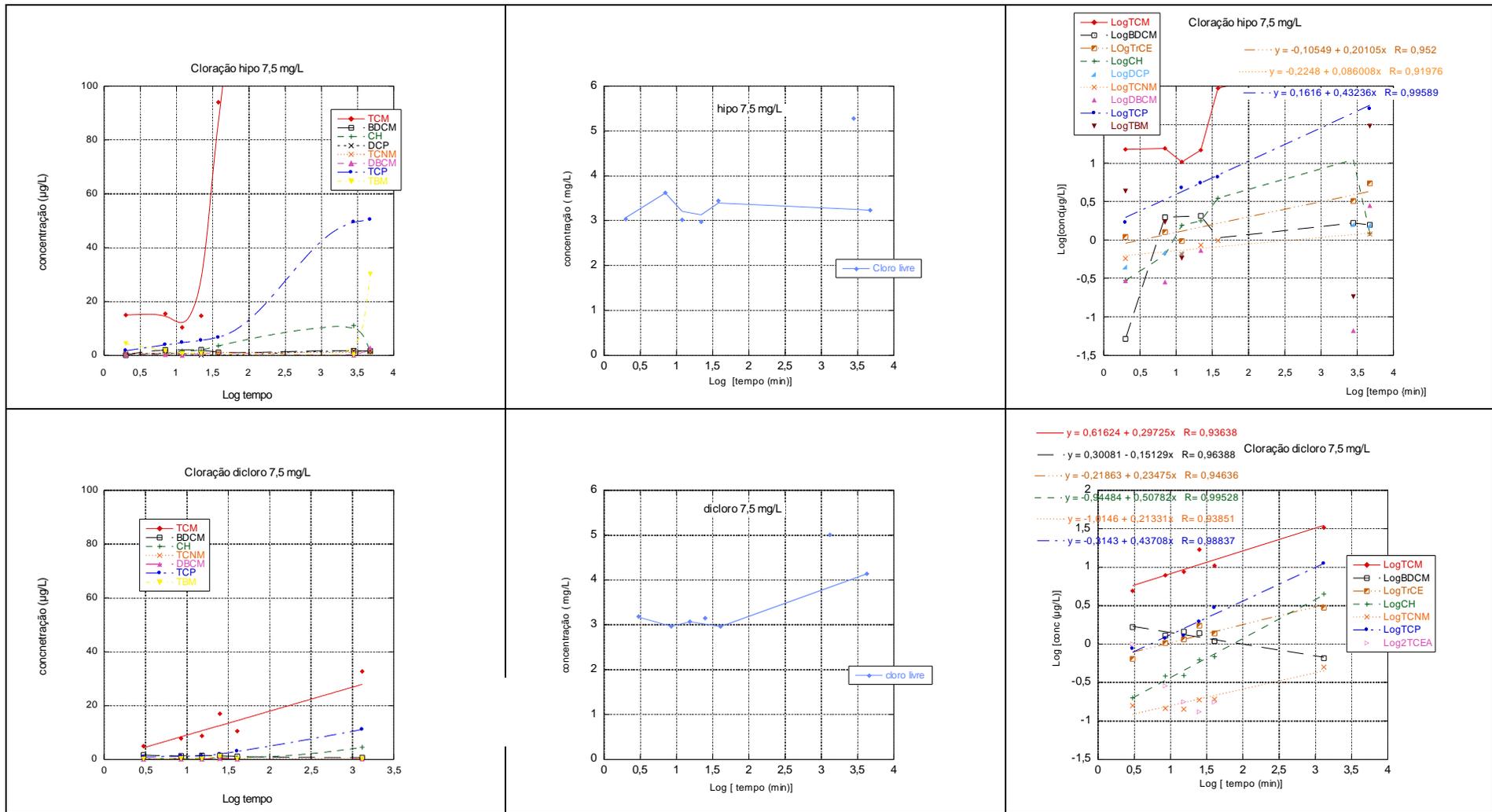


Figura 17: Formação de DBP's, após cloração com NaClO ou DCIS , (7,5 mg/L Cl livre) e Cl livre (mét. DPD)

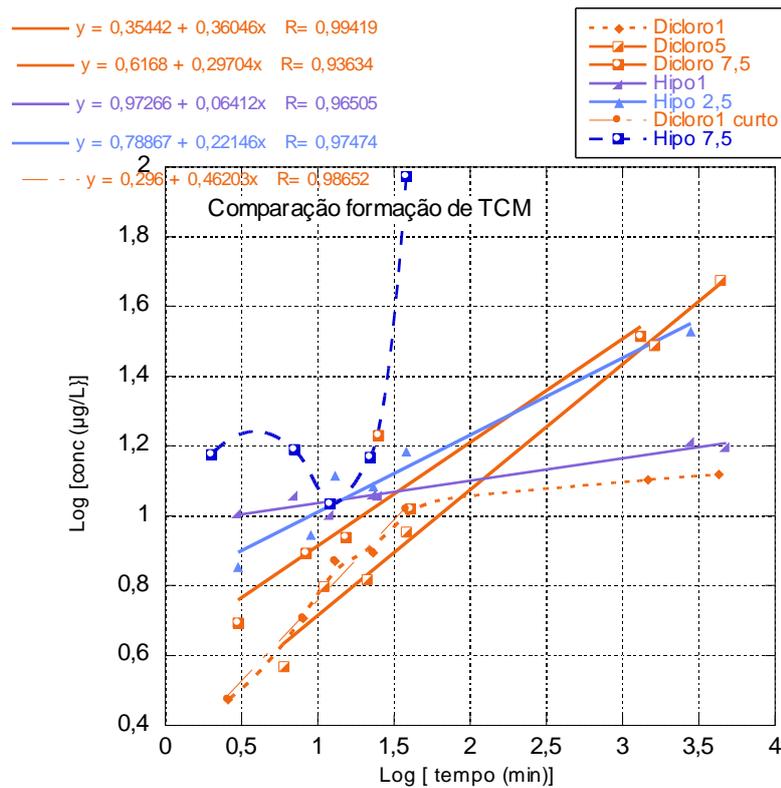


Figura 18: Forma o de clorof rmio ao longo do tempo, para ambos os cloradores, nos diferentes n veis de concentra o, representada por $\log c$ ($\mu\text{g/L}$) x $\log t$ (min).

Para o clorof rmio, principal analito estudado,   mostrada na Figura 19 uma representa o \log x \log (concentra o x tempo), do seu comportamento em todas as condi oes estudadas. Finalmente, para observar, para cada analito, o efeito do clorador e de sua concentra o, foram constru dos gr ficos concentra o x tempo e concentra o x \log tempo de cada um dos principais analitos, permitindo uma melhor visualiza o da forma o de DBPs em tempos curtos e longos (Figuras de 20 a 27).

Na Figura 19, observa-se o paralelismo para os dois cloradores do aumento quase nulo de concentra o do clorof rmio nos tempos mais longos quando a clora o foi a n vel de 1 mg/L, indicando que o cloro residual n o foi suficiente para reagir com a mat ria org nica. Nas outras concentra oes de cloro livre, observam-se retas que, apesar de n o serem paralelas, tiveram inclina oes pr ximas entre si no caso da clora o com do DCIS, e coeficientes lineares proporcionais   concentra o de cloro livre. De acordo com Chawla *et al.* (1983), inclina oes praticamente iguais indicam que, qualitativamente, o mecanismo de forma o do TCM permanece inalterado, independente da concentra o de cloro livre aplicada.

No caso da cloração com NaClO, a 1mg/L de cloro, rapidamente se atingiu uma concentração quase constante de TCM, devido à exaustão do cloro livre pela matéria orgânica. A 2,5 mg/L de cloro, o comportamento foi linear, semelhante à cloração com DCIS contendo 5 mg/L de cloro livre. Na cloração com 7,5 mg/L, nos tempos mais altos, o valor de clorofórmio subiu de maneira brusca, contrariamente ao esperado. Esse comportamento não pode ser confirmado neste trabalho, mas foi também observado a 5 mg/L (dados na Tabela 18). No entanto, valores tão altos de clorofórmio não condizem com dados da literatura após a cloração de água em níveis semelhantes de NaClO, mesmo em águas contendo teores de COD da ordem de até 14 mg/L (NURIZZO et al, 2005).

Por outro lado, excetuando o valor anômalo citado, os resultados obtidos neste trabalho estão comparáveis aos de Sorlini (SORLINI et al., 2005) para água de rio no norte da Itália. As condições usadas nos experimentos então descritas na Tabela 19. Não foi detectado brometo na água utilizada por Sorlini, assim como na água de Itaipu. A concentração de cloro livre real que está sendo mostrada condiz com a concentração de cloração de 2,5 mg/L, para o clorador NaClO. Pode-se dizer que as condições de ambos os experimentos são similares, assim como os resultados de subprodutos halogenados formados.

Tabela 19: Comparação entre os resultados obtidos com os de Sorlini *et al* (2005).

	Sorlini	Neste trabalho
Cloro livre real (mg/L)	3,47	3,8
Tempo de reação (min)	60	38
TOC (mg/L)	2,7	4
pH	8,08	7,5
TCM	21	15
BDCM	3	0,49
DBCm	0	0,06
TBM	0	0,63
TTHM	24	16

Pode-se afirmar, pelos resultados obtidos neste trabalho, que o uso do DCIS, em todos os experimentos, resultou numa cloração mais controlada da matéria orgânica presente.

Alguns valores da concentração dos subprodutos da cloração estão discrepantes. Cada caso foi estudado e alguns deles, eliminados. As Tabelas 17 e 18 apresentam todos os valores obtidos, exceto os sinais saturados. Porém, para

análise dos resultados, como, por exemplo, para construção dos gráficos do estudo de formação dos DBPs, alguns valores discrepantes foram ignorados.

Na maioria dos casos de valores discrepantes, observa-se subestimação, ou seja, quando uma amostra possui menor concentração de um analito do que o esperado, ou houve perda do mesmo ou degradação. Os subprodutos halogenados da cloração de água são, em sua maioria, bem voláteis. Dependendo das etapas do processo, eles são perdidos por evaporação com facilidade. Interface água e ar e versão do líquido aumentam enormemente as perdas. Valores superestimados foram mais raros e têm como principal causa a contaminação. Uma outra causa que pode ser especulada é a falta de homogeneização da massa de água clorada antes da coleta da alíquota referente a determinado tempo de reação.

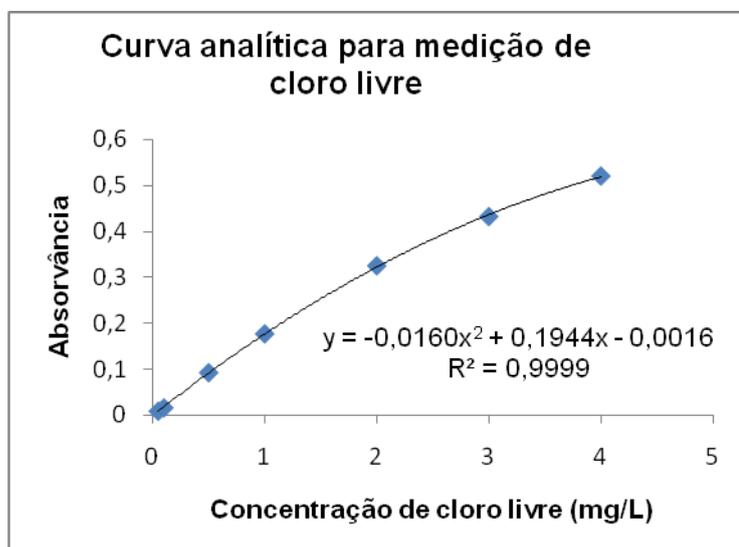


Figura 19: Curva analítica para medir cloro livre.

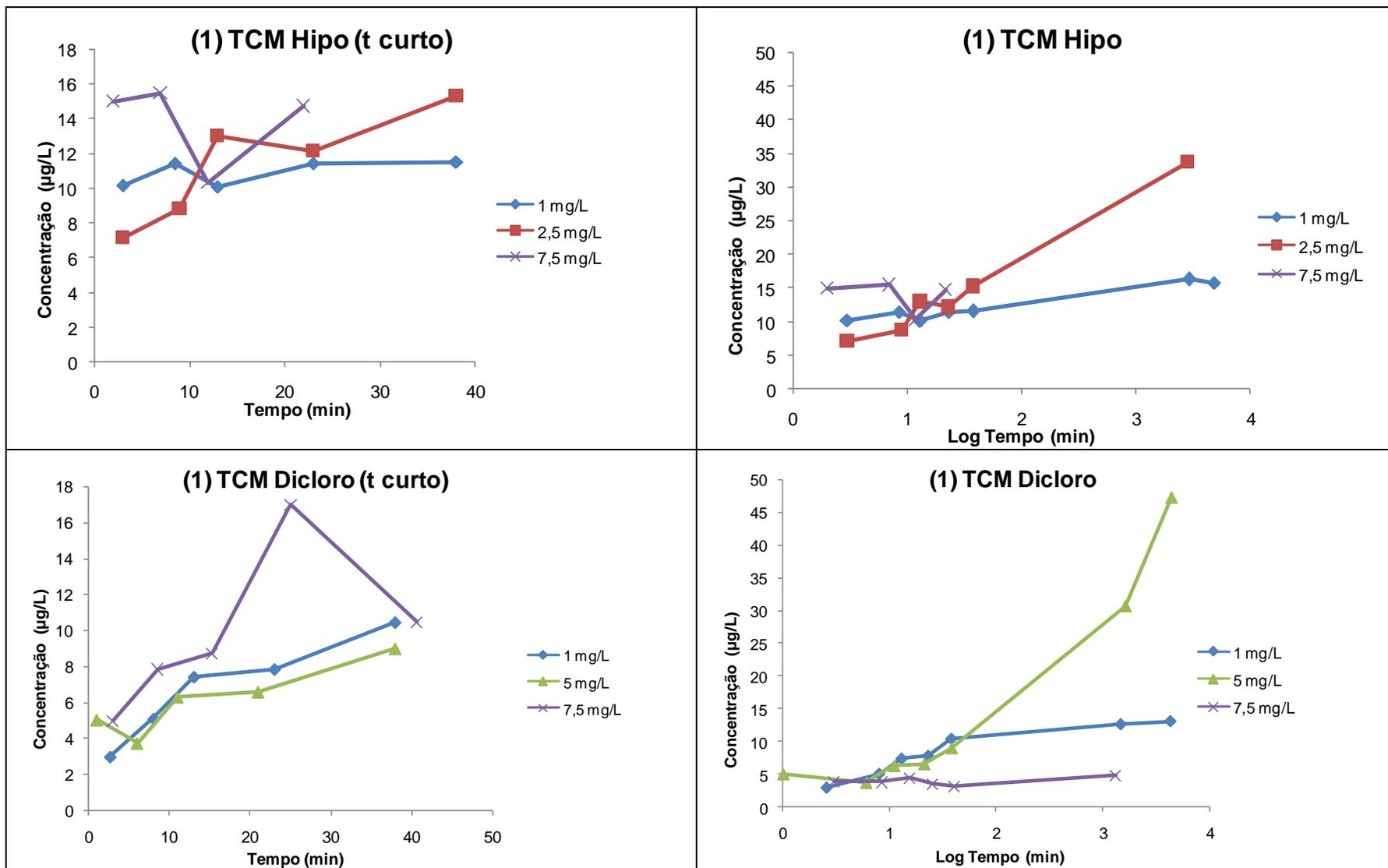


Figura 20: Formação do TCM após cloração por NaClO e DCIS.

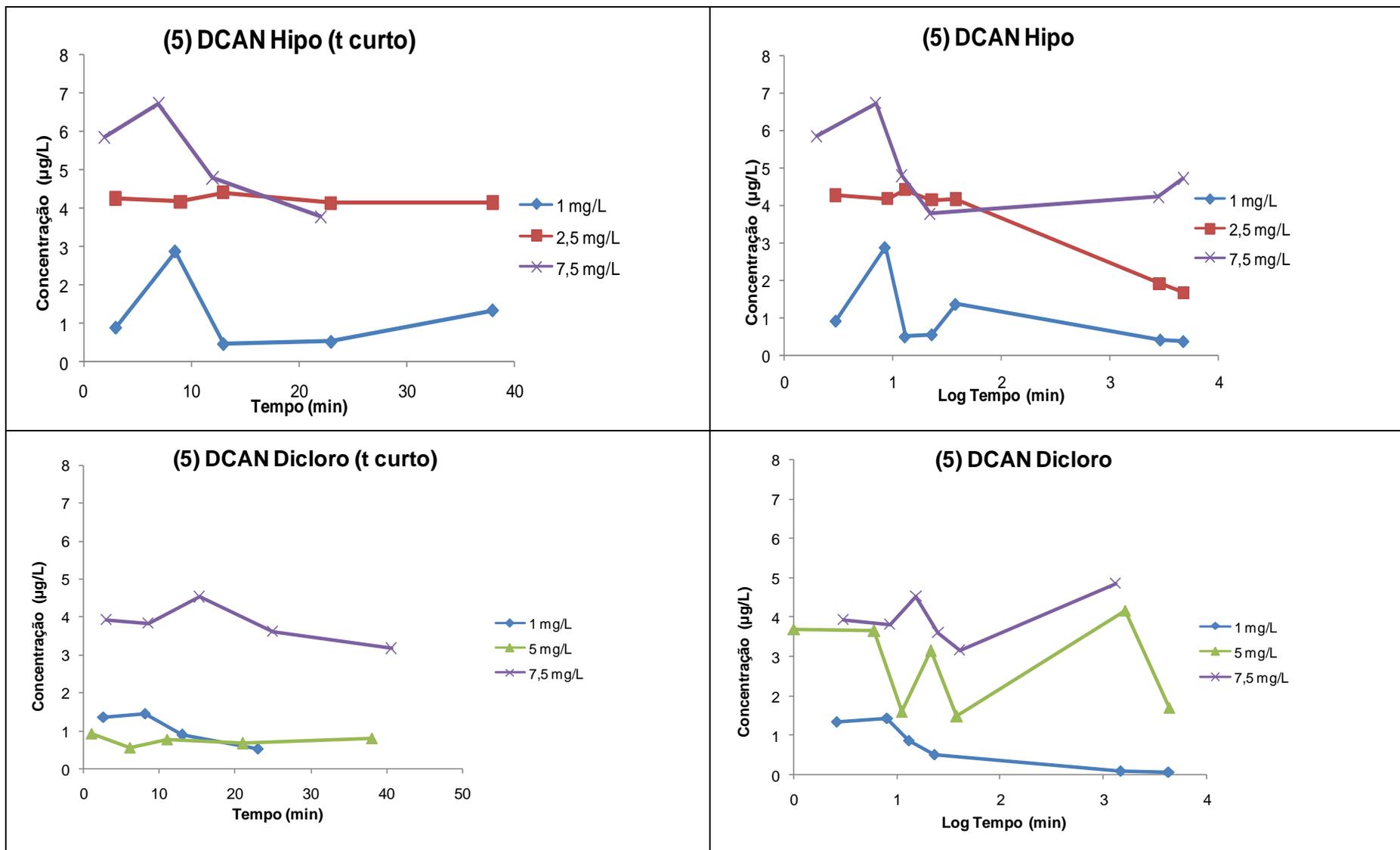


Figura 21: Formação do DCAN após cloração por NaClO e DCIS.

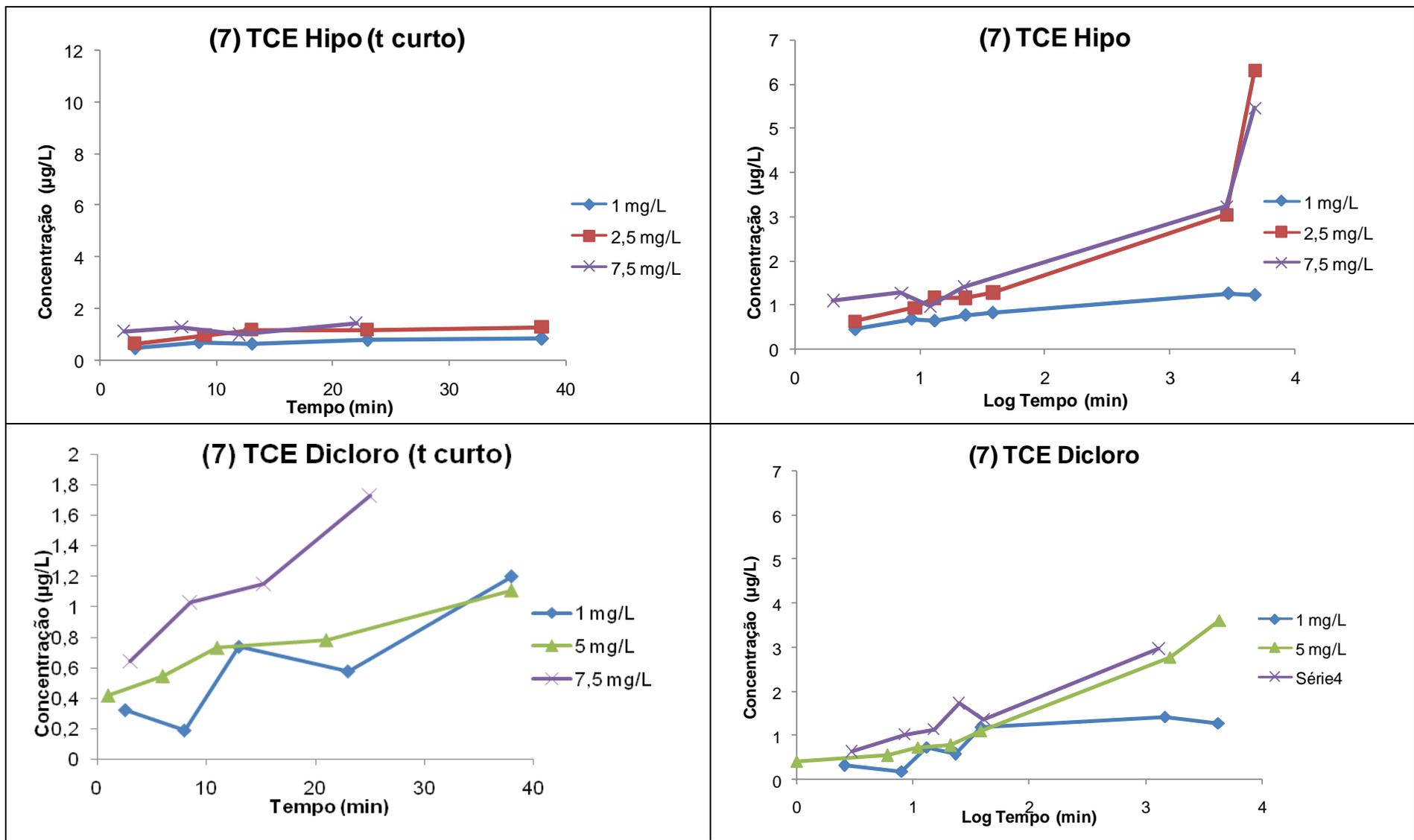


Figura 22: Formação do TCE após cloração por NaClO e DCIS.

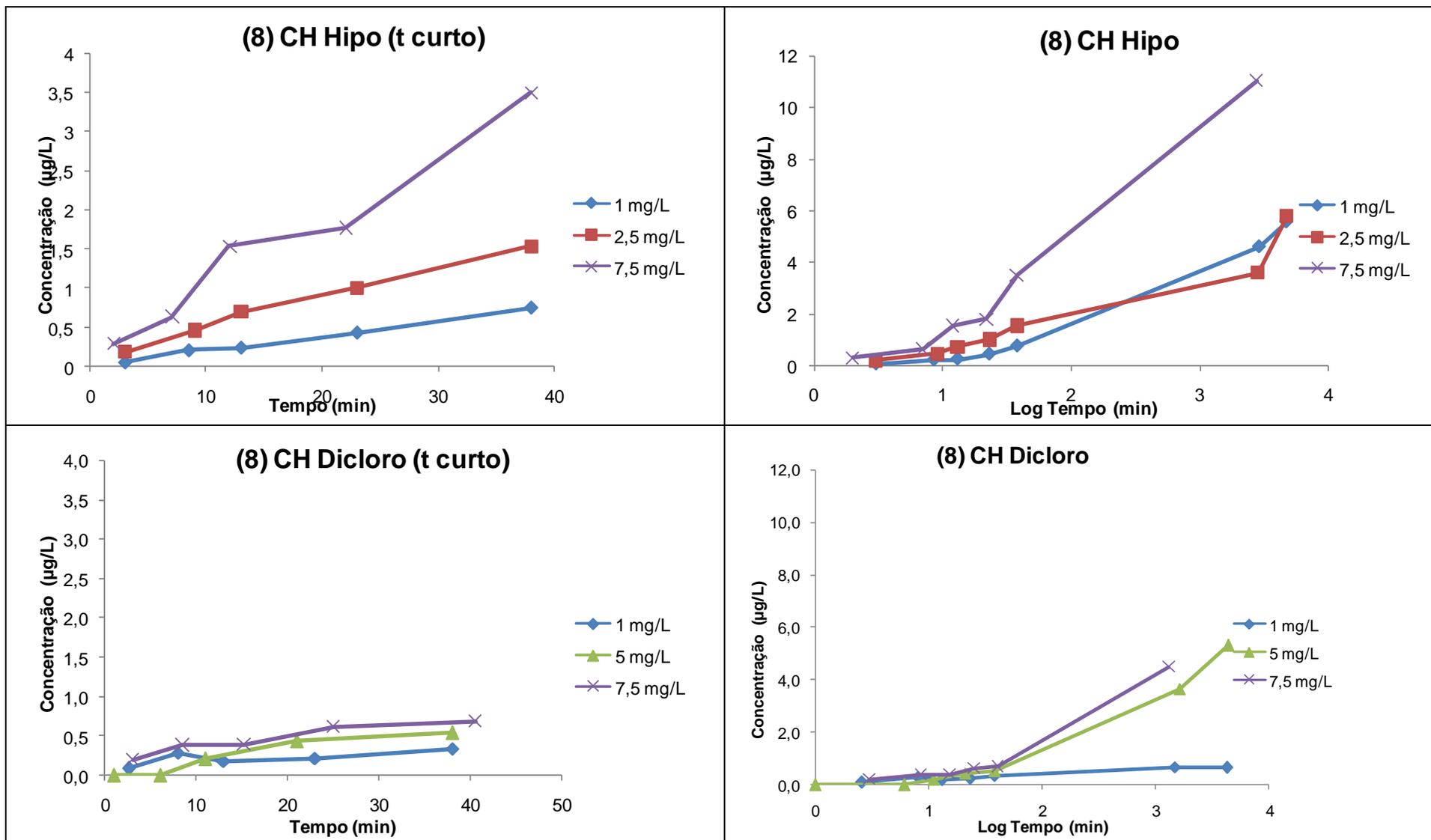


Figura 23: Formação do CH após cloração por NaClO e DCIS.

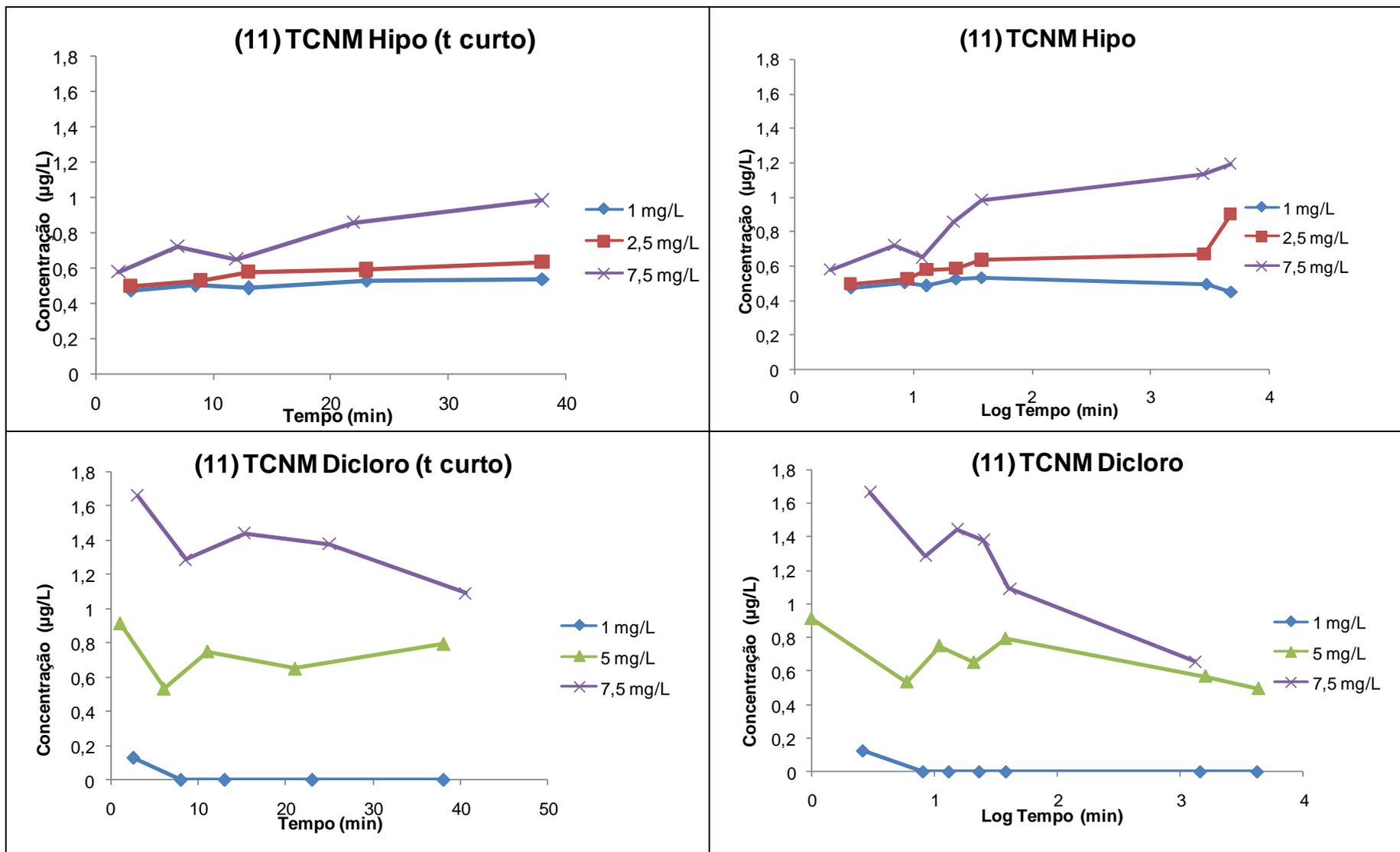


Figura 24: Formação do TCNM após cloração por NaClO e DCIS.

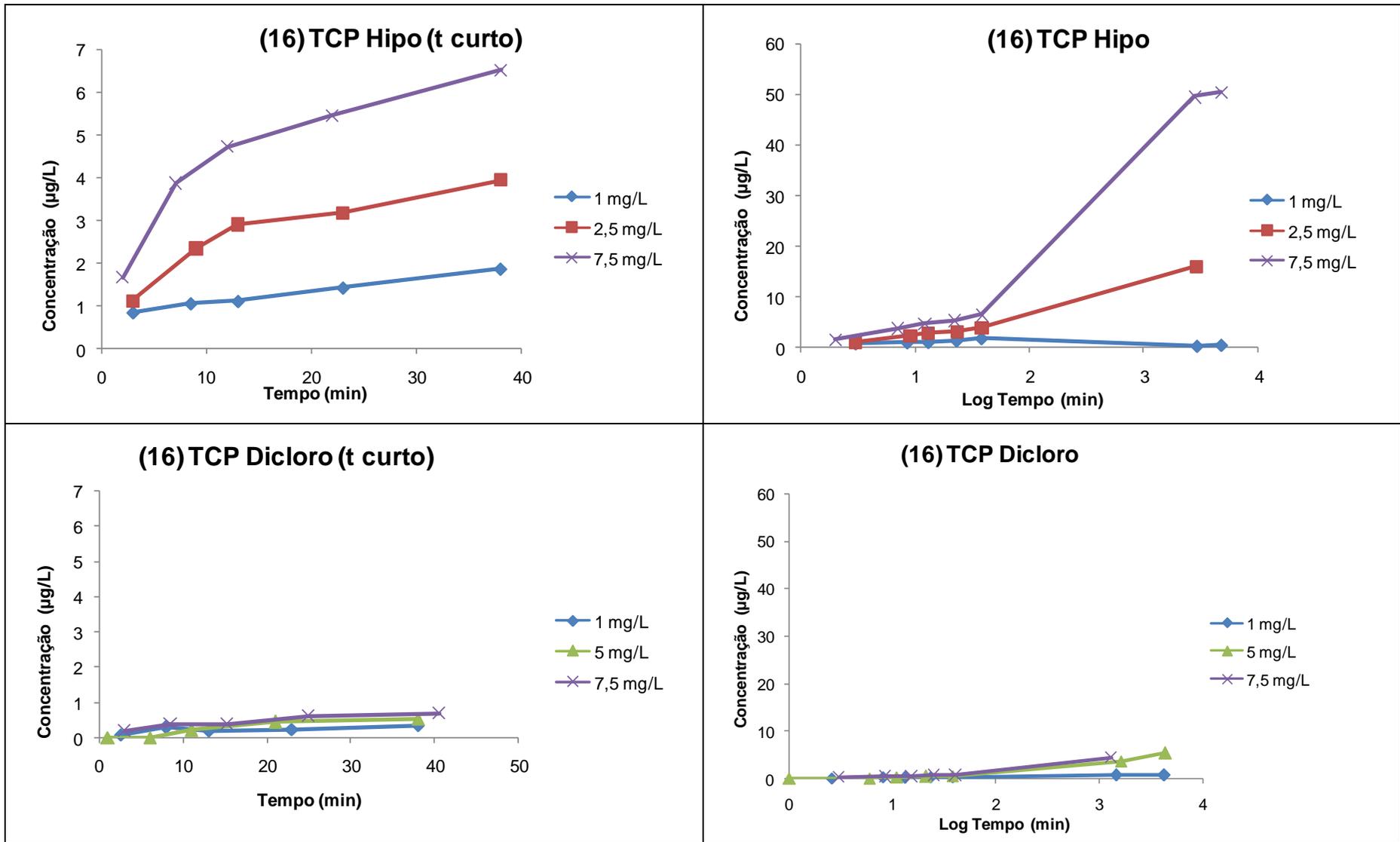


Figura 25: Formação do TCP após cloração por NaClO e DCIS.

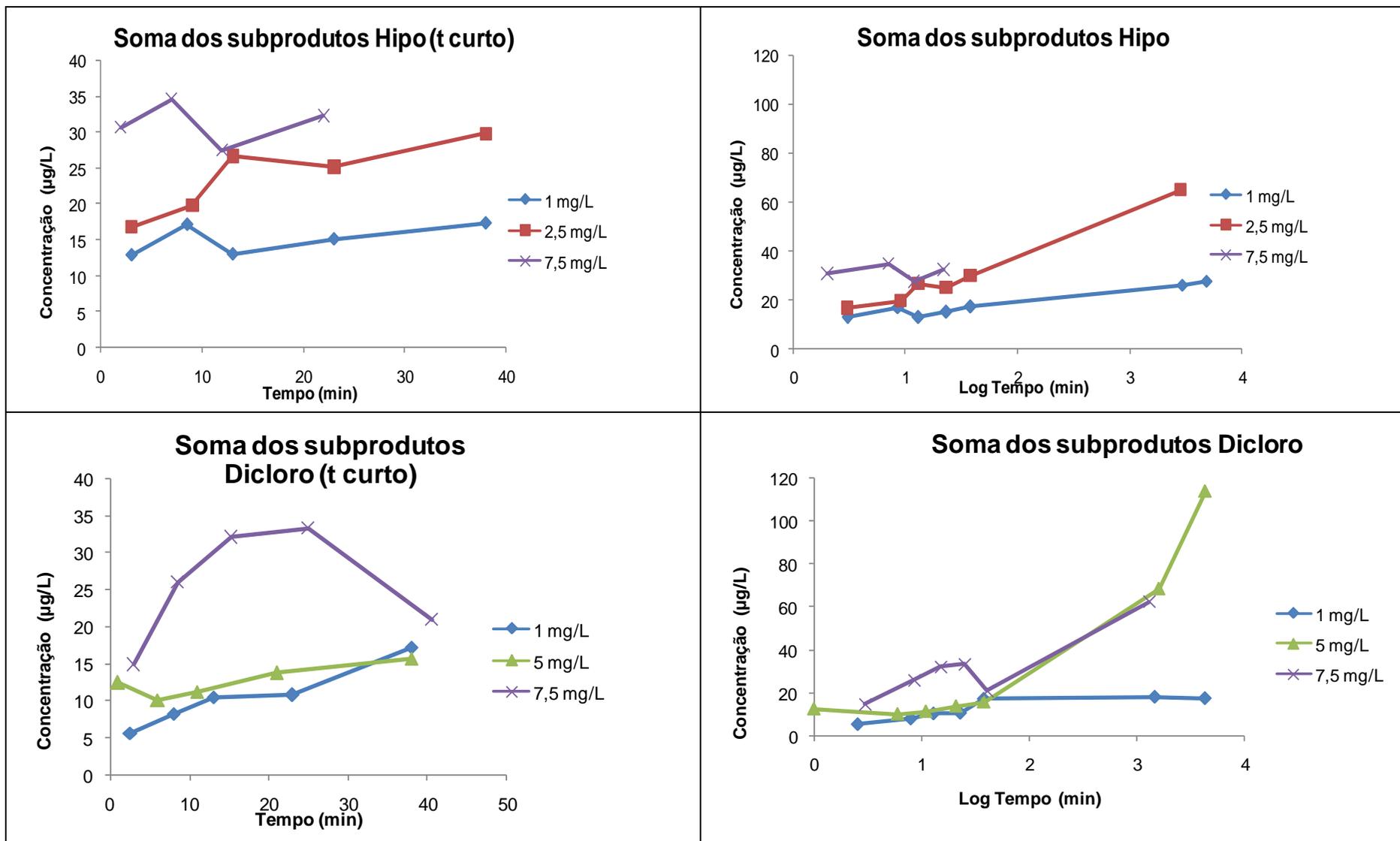


Figura 26: Formação da soma de todos os subprodutos halogenados com cloração por NaClO e DCIS.

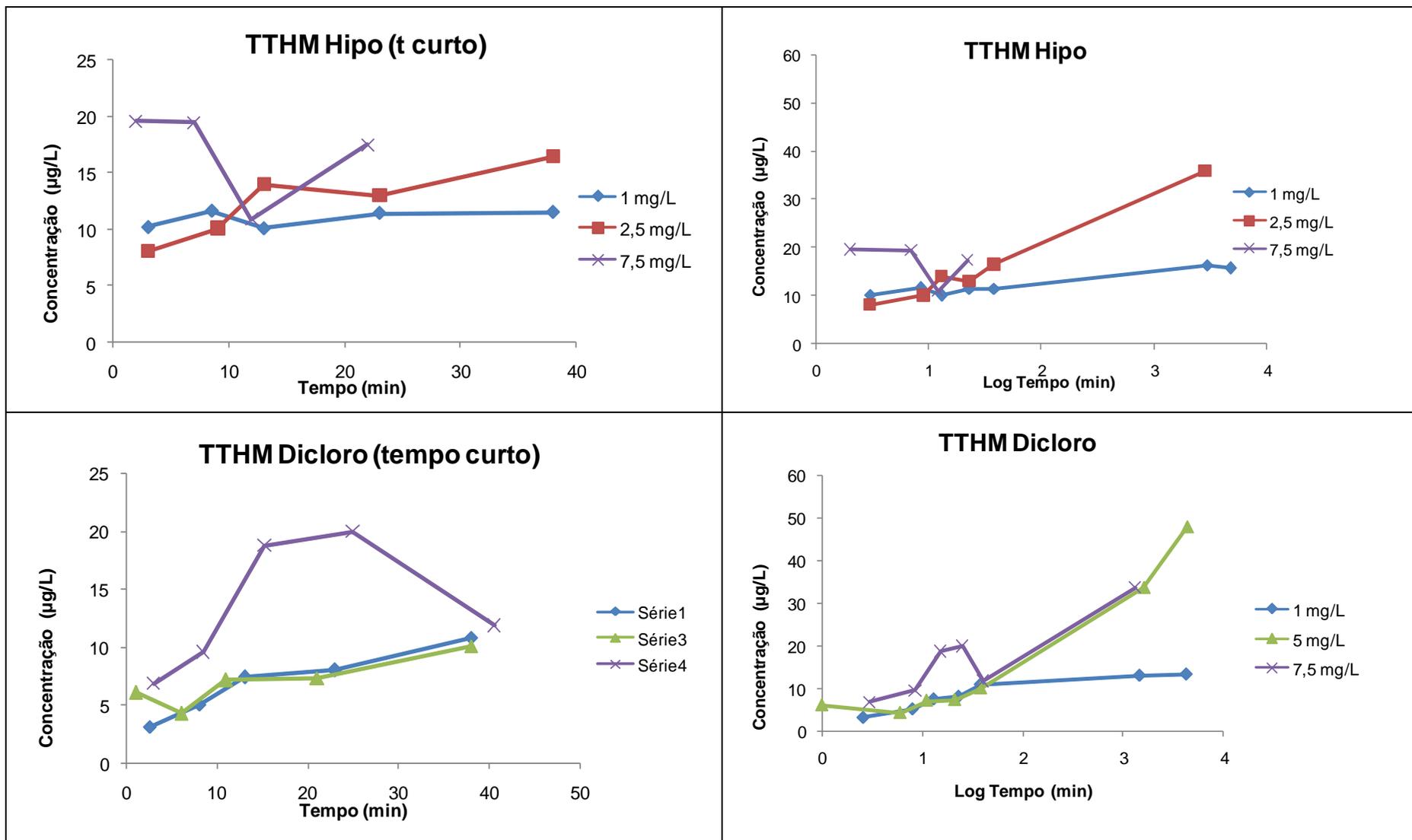


Figura 27: Formação dos TTHMs após cloração por NaClO e DCIS.

8 – CONCLUSÕES

1. Foi determinada a LC 50 de 10 mg/L de cloro livre utilizando-se o DCIS para organismos adultos do mexilhão dourado.
2. Não houve variação significativa do potencial de formação de trihalometanos totais para cloração com DCIS e NaClO da água bruta de Itaipu.
3. Não houve necessidade de filtração da amostra, antes ou após cloração da água bruta, para injeção no GC.
4. A metodologia utilizada para extração líquido-líquido se mostrou reprodutível utilizando-se tanto o cloreto de amônio quanto sulfito de sódio como decoloradores.
5. Após cloração da água bruta de Itaipu com DCIS e NaClO, observou-se que, em geral, o DCIS produziu menores teores de sub-produtos clorados.
6. Tal como relatado na literatura, a TCP se perde em tempos maiores, provavelmente porque esse composto, por ser uma metil-cetona, também pode gerar clorofórmio por reação com HClO.
7. Conclui-se que com a cloração da água de Itaipu com ambos os cloradores:
 - a) Nas concentrações estudadas, o efluente teria uma concentração de TCM, TCC e TCE bem menor que o máximo de 1000 µg/L recomendado pela Legislação Brasileira.
 - b) Dos vinte compostos estudados, destacaram-se TCM, DCAN, e TCP, em ordem decrescente de abundância, seguidos BDCM, TCE, CH, TCNM. Dentre esses analitos, apenas dois são contemplados pela Legislação Brasileira, o primeiro e o quinto mais abundantes. Este resultado demonstra a limitação da legislação, pois, para uma correta avaliação da formação de sub-produtos halogenados tóxicos, um número maior de compostos deve ser monitorado.
 - c) Os trihalometanos bromados apresentaram-se em concentrações muito baixas, provavelmente devido às concentrações não detectáveis de brometo na água bruta de Itaipu.
 - d) TCM representa cerca de 60% dos subprodutos halogenados da cloração da água bruta de Itaipu e 90% do TTHM's, chegando a 100% dos THMs para cloração com 1 mg/L de cloro livre.
8. Na cloração com DCIS, observou-se, numa representação log-log da

concentração de TCM x tempo, um comportamento linear. As retas obtidas a diferentes níveis de cloração, com inclinações próximas entre si, sugerem que qualitativamente o mecanismo de formação do TCM é o mesmo, independente da concentração de cloro livre, de acordo com resultados de outros autores. Por outro lado, como o NaClO gerou maiores quantidades de THMs do que o DCIS, sugere-se a existência nas águas naturais de outros precursores, além da metil-cetona, considerada no modelo clássico de “reação do halofórmio”.

9. Pode-se afirmar, pelos resultados obtidos neste trabalho, que o uso do DCIS, em todos os experimentos, resultou numa cloração mais controlada da matéria orgânica presente.
10. Uma alternativa para o controle do mexilhão dourado em tubulações de resfriamento de hidrelétricas seria aliar a remoção mecânica dos organismos adultos com o lançamento de baixas doses, não contínuas, porém frequentes de cloro livre, para evitar que larvas do mexilhão dourado se aderissem novamente.
11. Do ponto de vista do controle do mexilhão dourado, a cloração controlada com NaClO pode ser até mais indicada do que com DCIS, pelo fato da cinética de hidrólise do NaClO ser mais rápida do que a do DCIS (meias-vidas de 0,02 e < 0,24 s, respectivamente). Não se pode, no entanto, afirmar se essa diferença será significativa, ou seja, se realmente alteraria a eficiência como biocida no tempo de residência de 15 min. Caso a velocidade da reação como biocida não seja dependente da liberação de HClO, o DCIS seria mais indicado em tubulações, já que, por ser um “reservatório” de cloro, causaria menores danos devidos a corrosão. Indica-se a necessidade de testes rápidos da ação do DCIS e do NaClO como biocidas em larvas do mexilhão dourado

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARNISALO K, SALO S, MIETTINEN H, SUIHKO ML, WIRTANEN G, AUTIO T, LUNDEN J, KORKEALA H, SJOBERG AM. Bactericidal efficiencies of commercial disinfectants against *Listeria monocytogenes* on surfaces. *Journal of Food Safety*, 20, 237-250, 2000.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). Total Organic Carbon (TOC). In: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed., p.5.16-5.19, 1995a.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). DPD colorimetric method. In: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed., p.4.45-4.46, 1995b.
- BAYLAC P, SERE O, WANEGUE C, LUIGI R, POLVECHE Y. Comparison of the disinfecting power of chloramine T and sodium dichloroisocyanurate on river water. *Recueil De Medecine Veterinaire*, 173 (7/8), 391-399, 1996.
- BEST M, KENNEDY ME, AND COATES F. Efficacy of a variety of disinfectants against *Listeria* Spp. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 377-380, 1990.
- BEUCHAT LR, BRACKETT RE,. Survival and growth of *Listeria monocytogenes* on lettuce as influenced by shredding, chlorine treatment, modified atmosphere packaging and temperature. *J. Food Sci.* 55, 755-758 1990.
- BLOCK C. The effect of Perasafe® and sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) against spores of *Clostridium difficile* and *Bacillus atrophaeus* on stainless steel and polyvinyl chloride surfaces. *Journal Of Hospital Infection*, 57, 144-148, 2004.
- BLOEMEN HJ, TH, BURN J. Chemistry And Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. London: *Chapman E Hall*; 1993.
- BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, p.21, Capítulo IV.
- CATALDO D, BOLTOVSKOY D. Yearly reproductive activity of *Limnoperna fortunei* (Bivalvia) as inferred from the occurrence of its larvae in the plankton of the Lower Paraná River and the Río de La Plata estuary (Argentina). *Aquatic Ecology*, 34: 307 – 317, 2000.
- CATALDO D, BOLTOVSKOY D, POSE M. Toxicity of chlorine and three nonoxidizing molluscicides to the pest mussel *Limnoperna Fortunei*. *Journal American Water Works Association*, 95 (1), 66, 2003.
- CHAWLA R, VARMA M, BALRAM A, MURALI M, NATARAJAN P. Trihalomethane Removal and Formation Mechanism in Water. *Water Resources Research Center*. Report nº 48, p. 15-26, 1983.
- CHITNIS V, CHITNIS S, PATIL S, CHITNIS D. Practical limitations of disinfection of body fluid spills with 10,000 mg/L sodium hypochlorite (NaOCl). *American Journal Of Infection Control*, 32 (5), 306-308, 2004.
- CLASEN T, EDMONDSON P. Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level International *Journal of Hygiene and Environmental Health*, 209, 173-181, 2006.
- CLASEN T, SAEED TF, BOISSON S, EDMONDSON P, SHIPIN O. Household water treatment using sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets: a randomized, controlled trial to assess microbiological effectiveness in Bangladesh. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, 76 (1), 187-192, 2007.

- COATES D. Sporicidal activity of sodium dichloroisocyanurate, peroxygen and glutaraldehyde disinfectants against *Bacillus subtilis*. *Journal Of Hospital Infection*, 32, 283-294, 1996.
- CRISTIANI P. Solutions to fouling in power station condensers. *Applied Thermal Engineering*, 25, 2630-2640, 2005.
- DARRIGRAN G, PASTORINO G. The recent introduction of a fresh-water asiatic bivalve, *Limnoperna fortunei* (Mytilidae) into South America. *Veliger*, 38 (2), 171-175, 1995.
- DARRIGRAN G, DE DRAGO IE. Invasion of the exotic freshwater mussel *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Bivalvia :Mytilidae) in South America. *Nautilus*, 114 (2), 69-73, 2000
- DEATON L, DERBY J, SUBHEDAR N, et al. Osmoregulation and salinity tolerance in 2 species of bivalve mollusk – *Limnoperna Fortunei* And *Mytilopsis-Leucophaeta*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 133 (1-2), 67-79, 1989
- DIN AMSE, MOHAMMED RA. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. *Desalination*, 115, 145-153, 1998.
- FELDSTEIN C, RICKABAUGH J, MILTNER R. Effect of Cyanuric Acid, a Chlorine Stabilizer, on Trihalomethane Formation. *Water Chlorination*, V. 5, p. 1259-1268, 1985.
- GREENBERG MJ, SUBHEDAR NK. Osmotic and ionic regulation in *Limnoperna fortunei*, a genuinely fresh-water mytilid bivalve from Southeast- Asia. *American Zoologist*, 22 (4), 979-979, 1982.
- HAMMOND, B.G., BARBEE, S.J., INOUE, T., ISHIDA, N., LEVINSKAS, G.J., STEVENS, M.W., WHEELER, A.G., CASCIERI, T. A review of toxicology studies on cyanurate and its chlorinated derivatives. *Environ. Health Perspect.* 69, 287–292., 1986.
- HELING I, ROTSTEIN I, DINUR T, SZWEC-LEVINE Y, STEINBERG D. Bactericidal and cytotoxic effects of sodium hypochlorite and sodium dichloroisocyanurate solutions in vitro. *Journal of Endodontics*, 27 (4), 278-280, 2001.
- HERNANDEZ A, BELDA FJ, DOMINGUEZ J, MATAS L, GIMENEZ M, CARABALLO M, RAMIL C, AUSINA V. Evaluation of the disinfectant effect of Solprogel against human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1). *Journal of Hospital Infection*, 34, 223-228, 1996.
- HURST, C.J.. Disinfection Of Water: Drinking Water, Recreational Water And Wastewater. In: Block, S.S. (Ed.), *Disinfection, Sterilization And Preservation*, 5th Ed. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, PA, USA, Pp. 1023–1047, 2001.
- IVANCEV-TUMBAS I, DALMACIJA B, TAMAS Z, KARLOVIC E. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water Research*, 33 (18), 3715-3722, 1999.
- KÄLLÉN, BAJ, ROBERT, E. Drinking water chlorination and delivery outcome - a registry-based study in Sweden. *Reproductive Toxicology*, 14, 303-309, 2000.
- KRIK-OTHMER, R.E. Encyclopedia of Chemical Technology. *Wiley*, New York, 1993.
- LAWRENCE, J. Humic Acid And Related Substances In The Environment. In: Afghan BK, Editor. *Analysis of Trace Organics in The Aquatic Environment*. Boca Raton: *CRC Press*, p. 313-37, 1989.
- LI CW, MARK MB, GREGORY, VK. Use of UV spectroscopy to characterize the reaction between NOM and free chlorine. *Environmental Science & Technology*, 34, 2570-2575, 2000.
- LIU WX, TAO S. Comparison Of Halogenation Potential Among Various Fractions Of TOC In Water From Jingmi Canal, Beijing. *Water Air And Soil Pollution*, 105, 667-675, 1998.

LUCA SJD, REGIO ER. Efluentes tratados com hipoclorito de sódio: eficiência e subprodutos. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2003.

MACÊDO, J.A.B. Águas E Águas. Minas Gerais: CRQ-MG, 2004.

MAGARA Y, MATSUI Y, GOTO Y, YUASA A. Invasion of the nonindigenous nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, into water supply facilities in Japan. *Journal of Water Supply: Research and Technology-aqua*, 50 (3), 113 – 124, 2001.

MANSUR M, SANTOS C, DARRIGRAN G, HEYDRICH I, CALLIL C, CARDOSO F. *Limnoperna fortunei* (Dunker,1857) molusco bivalve invasor na Bacia Do Rio Guaíba. Brasil. *Biociências*, 7 (2), 147-149, 2003.

MAZZOLA PG, PENNA TCV, MARTINS AMD. Determination of decimal reduction time (D value) of chemical agents used in hospitals for disinfection purposes. *Bmc Infectious Diseases*, 3:24, 2003.

MORTON B. Do the bivalvia demonstrate environment-specific sexual strategies – a Hong-Kong model? *Journal Of Zoology*, 223, 131-142 Part 1, 1991.

NICHOLL P, PRENDERGAST M. Disinfection of shredded salad ingredients with sodium dichloroisocyanurate. *Journal of Food Processing and Preservation*, 22, 67-79, 1998.

NICHOLL P, MCINERNEY S, PRENDERGAST M. Growth dynamics of indigenous microbial populations on vegetables after decontamination and during refrigerated storage. *Journal Of Food Processing And Preservation*, 28, 442-459, 2004.

NIKOLAOU A, LEKKAS T, GOLFINOPOULOS S. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface water. *Chemical Engineering Journal*, 100, 139-148, 2004.

NURIZZO, C ANTONELLI, M PROFZAIZER, M ROMELE, L. By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination*, 176, 241-253, 2005.

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION (OCC). Chemistry of the Chlorinated Isocyanurates. p. 1-19, 1997.

OLIVEIRA M, TAKEDA A, BARROS L, BARBOSA D, RESENDE E. Invasion by *Limnoperna fortunei* (Dunker,1857) (Bivalvia, Mytilidae) of pantanal wetland. Brasil. *Biological Invasions*, 8, 97-104, 2006.

ORTUNO, JA SANCHEZ-PEDRENO, C HERNANDEZ, J OLIVA, DJ. Flow-injection potentiometric determination of triiodide by plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrodes and its application to the determination of chlorine-containing disinfectants. *Talanta*. 375, 424-427, 2003.

ORTUNO JA, SANCHEZ-PEDRENO C, HERNANDEZ J, OLIVA DJ. Flow-injection potentiometric determination of triiodide by plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrodes and its application to the determination of chlorine-containing disinfectants. *Talanta*, 65, 1190-1195, 2005.

RICCIARDI A. *Limnoperna fortunei* (Mytilidae): the next macrofouling mussel to invade North America?, Sixth International Zebra Mussel And Other Aquatic Nuisance Species Conference – Dearborn, Michigan, 1996.

RICCIARDI, A. Global range expansion of the asian mussel *Limnoperna fortunei* (Mytilidae): another fouling threat to freshwater systems. *Biofouling*, 13 (2), 97 – 106, 1998.

ROOK, J. J. Formation Of Haloforms During Chlorination Of Natural Waters, *J. Water Treat. Exam.* 23 234–243, 1974.

SAFAVI, A.,KARIMI, M.A. Flow-Injection Chemiluminescence Determination Of Chlorinated Isocyanurac Acid. *Anal Bioanal Chem*, 375: 424-427, 2003.

SAPONE A, GUSTAVINO B, MONFRINOTTI M, CANISTRO D, BROCCOLI M, POZZETTI L, AFFATATO A, VALGIMIGLI L, FORTI GC, PEDULLI GF, BIAGI GL, ABDEL-RAHMAN SZ, PAOLINI M. Perturbation of cytochrome P450, generation of oxidative stress and induction of DNA damage in *Cyprinus carpio* exposed in situ to potable surface water. *Mutation Research-Genetic Toxicology And Environmental Mutagenesis*, 626, 143-154, 2007.

SOLÁ G, AZUAGA EL, NIVEYERO A. Evolución de los moluscos invasores *Limnoperna fortunei* em la región. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas*. Universidad Nacional Del Nordeste, 2000.

SORLINI S, COLLIVIGNARELLI C. Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters. *Desalination*, 176, 103-111, 2005.

SYMONS, J.M., STEVENS AA, CLARK RM, GELDREICH EE, LOVE OT, DEMARCO J. Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water. Cincinnati: EPA; P. 21-30, 1981.

TIEFEL P, GUTHY K. Model tests for the formation of chloroform by chlorine containing cleaning and disinfection products. *Milchwissenschaft*, 52 (12), 686-691, 1997.

TOMINAGA MY, MIDIO AF. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista Saúde Pública*, 33 (4), 413-421, 1999.

USEPA. Determination of Chlorination Disinfection By-products, Chlorinated Solvents, and Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. In: Methods for the Detection of Organic Compounds in Drinking Water (Supplement III). Washington, 551.1, 1995.

VON RÜKERT G, CAMPOS MCS, ROLLA ME. Alimentação de *Limnoperna fortunei* (Dunker 1857): taxas de filtração com ênfase ao uso de cyanobacteria, *Acta Scientiarum*. Biological Sciences, Maringá, 26(4), 421 – 429, 2004.

WHYTE P, COLLINS JD, MCGILL K, MONAHAN C. Assessment of sodium dichloroisocyanurate in the control of microbiological cross-contamination in broiler carcass immersion chilling systems. *Journal of Food Safety*, 22, 55-65, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Revision of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality, WHO, Geneva, Switzerland, 1996.