

O estado da arte do processo de desinfecção pelo uso de derivados clorados, em função do pH .

Information of the disinfection process for the use of having flowed chlorinated, in function of the pH.

AUTORES:

Dr. Jorge Antônio Barros de Macêdo
Professor/Pesquisador Convidado Depto. Farmacêutico
Faculdade de Farmácia e Bioquímica
Universidade Federal de Juiz de Fora
Email: jmacedo@fbio.ufjf.br
Site: www.aguaseguas.ufjf.br

Marcelo Macêdo Barra
Bacharelado em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora
marcelo.m.barra@bol.com.br

SUMMARY:

This revision has the purpose of bringing information on the disinfection process for having flowed chlorinated, emphasizing the pH influence in this process. It presents the national and international researchers' thought about the disinfection action of the flowed chlorinated. With base in the presented researches is possible to conclude that in pH above 8.0 flowed chlorinated has oxidizer action on the organic matter, but it has been reducing its disinfecting action, what puts in risk the disinfection process, that seeks the reduction of the pathogens microorganisms at levels considered safe.

RESUMO:

Esta revisão tem a finalidade de trazer informações sobre o processo de desinfecção por derivados clorados, ressaltando a influência do pH neste processo. Apresenta o pensamento de pesquisadores nacionais e internacionais sobre a ação de desinfecção dos derivados clorados. Com base na pesquisas apresentadas nos permiti concluir que em pH acima de 8,0 o derivado clorado tem ação oxidante sobre matéria a orgânica, mas tem reduzida sua ação desinfetante, o que coloca em risco o processo de desinfecção, que visa a redução dos microrganismos patogênicos a níveis considerados seguros.

I- Introdução

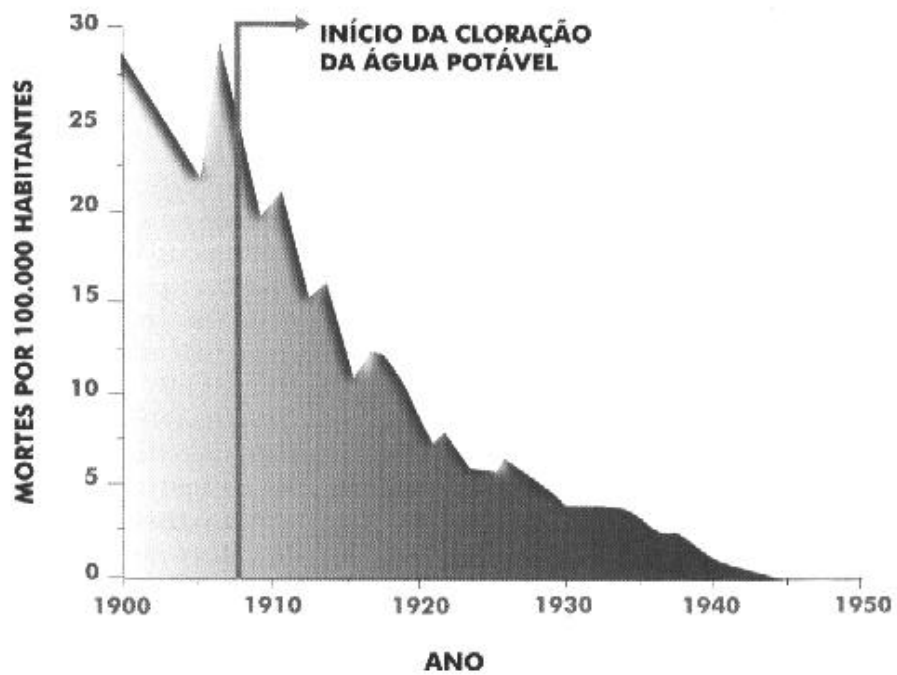
O uso de derivados clorados, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas orgânicas (principalmente dicloroisocianurato de sódio e ácido tricloroisocianúrico) e dióxido de cloro, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e das chamadas toxinfecções alimentares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

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

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

As indústrias de alimentos rapidamente aderiram ao uso do cloro para melhorar a qualidade da água que utilizavam e, também, na sanificação de pisos, paredes e utensílios. Em 1939, quando o United States Milk Ordinance and Code recomendou o cloro como agente de sanificação de equipamentos, sua utilização já era uma prática totalmente difundida (CHAMBERS, 1956; DYCHDALA, 1977; PORETTI, 1990).

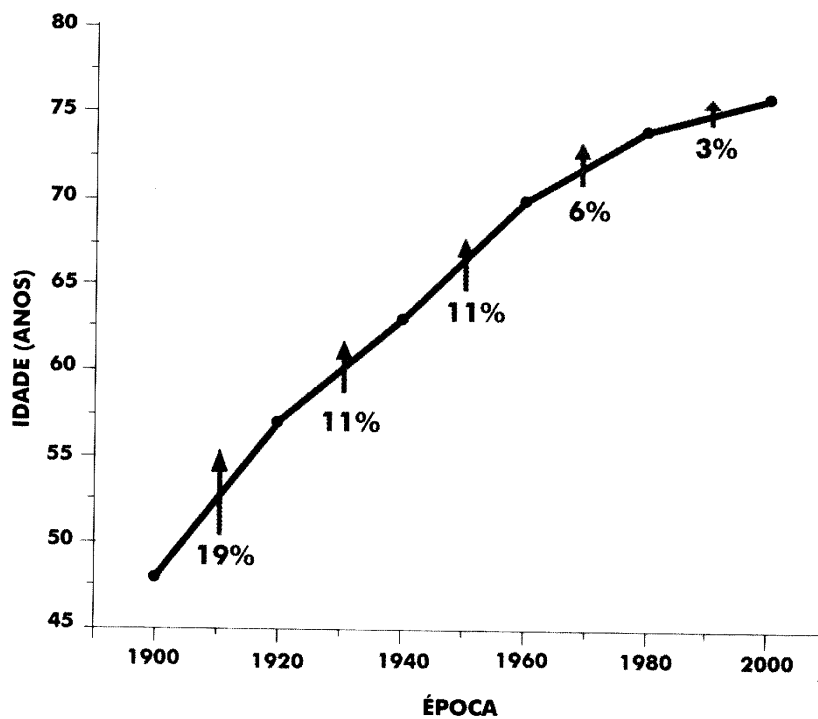
O uso de derivados clorados no processo de desinfecção, resultou na melhoria da qualidade de vida das populações abastecidas por água tratada. Alguns exemplos podem ser citados : **i)** a partir de 1908 com o início da chamada “cloração da água potável” se reduziu a mortalidade por febre tifóide no Estados Unidos em 40% (Figura 1); **ii)** de 1900 a 1920 a perspectiva de vida nos Estados Unidos cresceu 19%, ou seja, passou de 47 para 56 anos (Figura 2); **iii)** Em 1910 ocorria nos Estados Unidos uma média de 450 surtos de doenças de veiculação hídrica por ano e existiam no país em torno de 20 estações de tratamento de água já implantadas; 1960, ocorreu, em média, 10 surtos de doenças de veiculação hídrica e existem no país quase 10.000 estações de tratamento de água que utilizam o processo de desinfecção com derivados clorados (Figura 3); **iv)** Em 1991, a cólera causou a morte de milhares de habitantes do Peru, sendo a origem da doença a suspensão do processo de desinfecção por derivados clorados no tratamento de água potável, pela interpretação incorreta de uma diretriz da Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA), sendo que as autoridades peruanas ignoraram todos os trabalhos científicos sobre o desenvolvimento de biofilme bacteriano, cuja formação é facilitada pela falta de um nível de cloro residual. Outros casos de surto de cólera veiculados pela água, em países como Itália, Albânia e Ruanda foram erradicados pelo processo de desinfecção com uso de derivados clorados (ZARPELON, 2001).



U.S. Centers for Disease Control and Prevention, Summary of Notifiable Diseases, 1997.

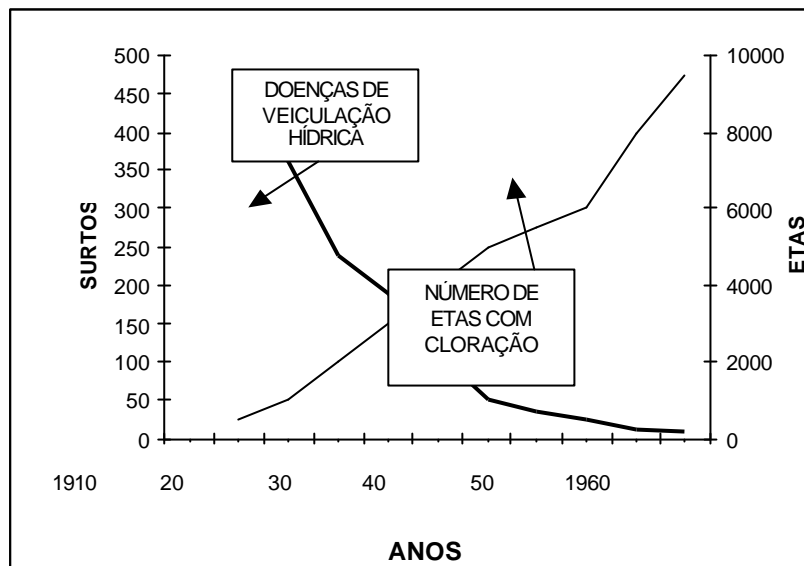
Fonte: CHRISTMAN, 2001.
GRUBER, et al., 2001.

FIGURA 1- Casos fatais de febre tifóide nos Estados Unidos.



Fonte: GRUBER, et al., 2001.

FIGURA 2- Crescimento da expectativa de vida nos USA após a utilização do processo de desinfecção de água.



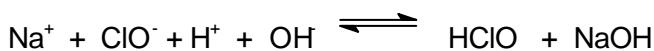
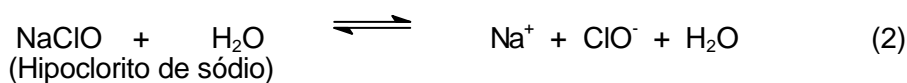
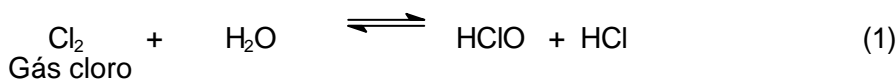
SURTOS = MÉDIAS ANUAIS DE SURTOS DE DOENÇAS DE VEICULAÇÃO HÍDRICA
 ETAS = NÚMERO DE ETAs COM PROCESSO DE CLORAÇÃO
 Fonte: LEME, 1980.

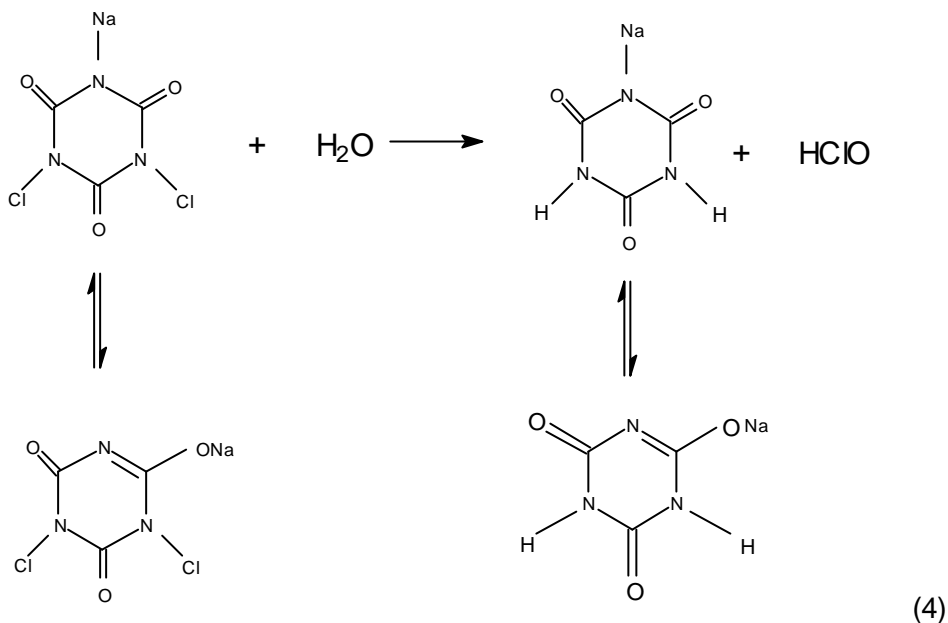
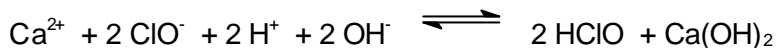
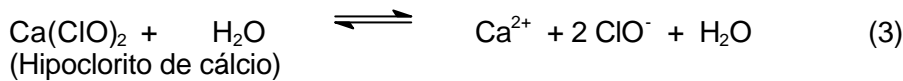
FIGURA 3- Médias anuais de surtos de doenças de veiculação hídrica, entre 1920 e 1960, relacionadas ao número de ETAs com cloração, nos Estados Unidos.

A importância dos derivados clorados no processo de desinfecção é inquestionável, mas existem no mercado produtos comerciais que propõe o processo de desinfecção em pH altos, ou seja, são produtos clorados alcalinos, em função das constantes dúvidas com relação a este tipo produto resolvi disponibilizar um artigo que apresenta a posição de vários pesquisadores a nível nacional e internacional.

II- Reações do derivado clorado na água

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





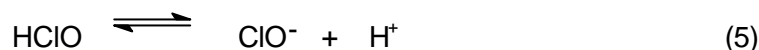
(Dicloroisocianurato de sódio)

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

II. Ação oxidante e sanificante dos derivados clorados

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

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



Portanto, os compostos clorados **são mais efetivos em valores de pH baixos** quando a presença de ácido hipocloroso é dominante, ou seja, em pH acima de 9, a concentração de HClO em solução é tão pequena que já não teríamos uma ação sanitizante eficiente, Figura 4.

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

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

Como já definido anteriormente, a ação sanitizante dos derivados clorados está vinculada ao ácido hipocloroso (HClO), e se avaliarmos a Figura 4, que representa o gráfico que relaciona o teor de HClO e ClO^- com o pH, informação esta divulgada **pela OMS**, notamos que para que ocorra a desinfecção é necessário que o pH esteja abaixo de 8, pois neste pH temos aproximadamente 35% de ácido hipocloroso disponível, em pH 8,5, 9,0 e 9,5 temos aproximadamente 12%, 5% e 2% de **ácido hipocloroso disponível**, o que é insuficiente **para o processo de desinfecção**.

A Figura 5 apresenta um gráfico, fornecido pela OMS, que relaciona a atividade bactericida do cloro residual livre com a concentração de ácido hipocloroso e o pH. Este gráfico mostra de forma muito clara, que a proporção que aumentamos o pH reduzimos a atividade de desinfecção do ácido hipocloroso.

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

O Quadro 1 apresenta os valores do pH para soluções a 1% dos principais derivados clorados.

QUADRO 1- Valor do pH da solução a 1%

Derivado clorado	pH da solução a 1%
Hipoclorito de sódio	11,5 – 12,5
Hipoclorito de cálcio	10,5 – 11,5
Dicloroisocianurato de sódio	6 – 8
Ácido tricloroisocianúrico	2,7-2,9

Fonte: HIDROALL, 2000a; HIDROALL, 2000b; HTH, 1999; GENCO, 1998; DYCHDALA, 1991; OXYCHEM, 2001.

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

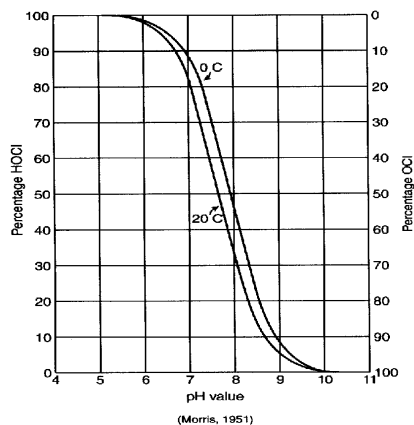


FIGURA 3- Gráfico que correlaciona a percentagem de ácido hipocloroso e íon hipoclorito, com o pH e temperatura.

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

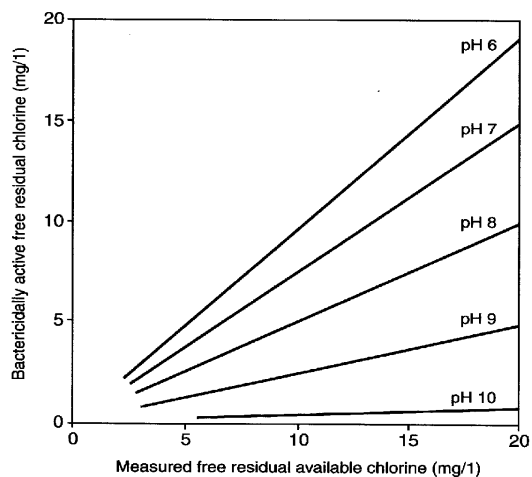


FIGURA 4 Gráfico que relaciona a atividade bactericida do cloro residual livre com a concentração de ácido hipocloroso e o pH

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

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

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

*“..... O **ácido hipocloroso HClO é o agente mais ativo na desinfecção**, e o **íon hipoclorito é praticamente inativo**”. (RICHTER, AZEVEDO NETO, 1991)*

*“...Tanto o ácido hipocloroso como o íon hipoclorito, denominados de cloro residual livre, são fundamentais para a inibição do crescimento bacteriano. Porém o **ácido hipocloroso possui uma ação bacteriana mais eficiente do que o OCl⁻**, pela sua permeabilidade à membrana celular. Em determinadas condições o **OCl⁻ é apenas cerca de 2% tão bactericida como o HOCl**. (CETESB, 1994)*

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

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

*“...HOCl is completely dissociated above pH 10 when the chlorine concentration is less than 5,000 mg/L. Speciation is important because the **disinfection efficiency of HOCl is approximately 80 to 200 times as strong as that of OCl⁻**.”* (BLOCK, 2001)

*“ Fair et al. (1948) and Morris (1966) calculated a theoretic curve for relative disinfecting efficiency of HOCl and OCl⁻ to produce 99% kill of Escherichia coli at 2° to 5°C at various pH levels within 30 minutes, and found that **the OCl⁻ ion possesses approximately 1/80 the germicidal potency HOCl under these conditions.**”* (BLOCK, 2001)

IV. Conclusão

Em função do que foi apresentado **não se justifica tecnicamente** a utilização de derivados clorados agregados a produtos alcalinos **em processo de desinfecção**; ou **produtos clorados** cujas soluções, para o processo de desinfecção, alcancem pH acima de 8,0. Estas soluções sanitizantes têm **ação oxidante sobre matéria orgânica**, mas **tem reduzida** sua ação desinfetante, o que coloca em risco o processo de desinfecção, nossa posição se confirma pelas afirmações dos pesquisadores apresentadas nesta trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. **Water Environment Research**, v.66, n.4, p.361-368, 1994.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.
- BLOCK, S. S. (Ed.) **Disinfection sterilization and preservation**, 5.ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001. 1481p.
- CETESB. **Água, saúde e desinfecção – Série Manuais 13**. São Paulo: CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 59p. 1994
- CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technol.**, v.19, n.17, p.183-187, 1956.
- CLEARON, **Acid Granular Cyanuric – Technical Product Bulletin**. New York: Clearon Corp., 22p., 1997.
- CHRISTMAN, K., **The History of Chlorine**. Capturado em 14/06/2001. Online. Disponível na Internet http://c3.org/chlorine_knowledge_center/history.html
- DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) **Disinfection, sterilization and preservation**, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.
- GENCO, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SÃO PAULO: Genco Química Industrial Ltda. 7p. Setembro/1998.
- GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.
- GRUBER, J., LI, R. W. C., SANTOS, A. S., A importância da cloração da água. **Revista da Piscina**, n.56, p.15-19, 2001.
- GUTHRIE, R. K. **Food sanitation**. 3. ed. New York: AVI, 1988. 327p.
- HIDROALL, **HCL60 – Ácido tricloro isocianúrico**. CAMPINAS; HidroAll Ltda. 19p., Setembro/2000a.

- HIDROALL, **HCL90 E HCL56 – Dicloroisocianurato de sódio**. CAMPINAS: HidroAll Ltda. 19p., Dezembro/2000b.
- HTH, **Fichas de dados de segurança de materiais – Hipoclorito de cálcio**. SALTO: Arch Química Brasil Ltda., 3p., Janeiro/1999.
- KATSUYAMA, A. M., STRACHAN, J. P. **Principles of food processing sanitation**. Washington, D.C.: The Food Processors Institute, 1980. 301p.
- LAUBUSCH, E. J., **Clorination and other disinfection processes** In: Water quality and treatment: a handbook of public water supplies (American Water Works Association - AWWA), New York: McGraw-Hill, 1971. p.158-224.
- LEME, F. P., **Engenharia do Saneamento Ambiental**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 358p., 1980.
- MACÊDO, J. A. B., **Águas & Águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 505p. 2000.
- MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.
- MARRIOT, N. G. **Principles of food microbiology**. New York: Chapman & Hall, 1995. 421p.
- MERIGHE, L. **Segurança, Manutenção do equipamento. Desinfecção, Controle do pH**. In: Tratamento, Operação e Manutenção de Piscinas, Capítulo III. São Paulo: CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 33p. 1990
- MORRIS, J .C. - The acid ionization constant to HOCl from 5 to 30? C. **Journal Physical Chemistry**, v.70, n.12, p-3798-3805, 1966.
- ODLAUG, T. E., PFLUG., I. J. Sporicidal properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. **J. Milk Food Technol.** v.39, n.7, p.493-498, 1976.
- OXYCHEM. **Folha de dados de segurança (MSDS) do dicloroisocianurato de sódio**. Dallas: Occidental Chemical Corporation. 8p., 2001.
- PORETTI, M., Quality control of water as raw material in the food industry. **Food Control**, v.1, n.3, p.79-93, 1990.
- RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. **Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse**. 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.
- WEI, C., COOK, D. L., KIRK, J. R. Use of chlorine compounds in the food industry. **Food Technology**, v.39, n.1, p.107-115, 1985.
- ZARPELON, A. **Uso do cloro e os trihalometanos (THM)**. **Sanare**, v.15, n.15., p.4-6, Jan/Jun. 2001.