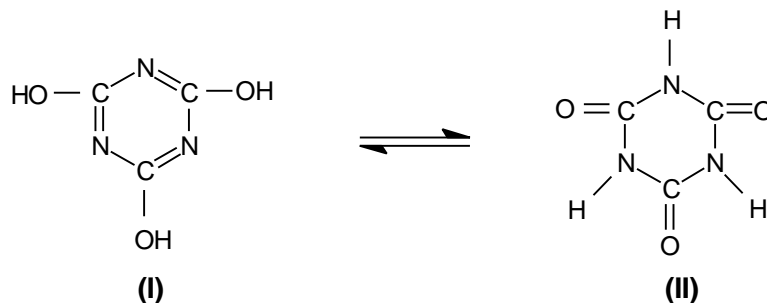


O ESTADO DA ARTE DA RELAÇÃO ÁCIDO CIANÚRICO E SUPERESTABILIZAÇÃO

Autor: Dr. JORGE ANTONIO BARROS DE MACEDO – Bacharel em Química Tecnológica – Especialização em Análise de Traços e Química ambiental – "Magister Scientiae" e "Doctor Scientiae" em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Professor Convidado do Departamento Farmacêutico Faculdade de Farmácia e Bioquímica Universidade Federal de Juiz de Fora – Professor Titular do Instituto Estadual de Educação/JF. Autor dos seguintes livros: Introdução a Química Ambiental (ISBN: 85-901568-4-2); Águas & Águas (ISBN: 85-901568-1-8); Métodos Laboratoriais de Análises Físico-químicas e Microbiológicas (ISBN-85-901568-2-6); Subprodutos do Processo de Desinfecção de Águas pelo Uso de Derivados Clorados (Disinfection Byproducts - DBP) (ISBN: 85-9011568-3-4); Higienização na Indústria de Alimentos (ISBN: 85-85519-29-0).
Email: jmacedo@fbio.ufjf.br

O ácido cianúrico ($C_3N_3O_3H_3$) é um ácido fraco com constante de dissociação aproximadamente de $1,8 \times 10^{-5}$, massa molecular de 129,08. O ácido cianúrico 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. É impossível separar as duas formas. A sua solubilidade em água é de 2,3 g/Kg a 25°C e 8,0 g/Kg a 50°C (CLEARON, 1997). Deve-se ressaltar que ácido cianúrico e isocianúrico são a mesma substância química e ambas denominações estão corretas. Neste texto vai se utilizar o nome "ácido cianúrico".



Denomina-se superestabilização a presença em excesso do ácido cianúrico, cuja terminologia americana denomina de "*chlorine lock*" ou "*over-stabilized*", a presença em excesso do ácido cianúrico impede a ação do ácido hipocloroso (HClO) sobre os microrganismos.

Em informativo comercial se afirma que a superestabilização ocorre quando os níveis de ácido cianúrico atingem valores de concentração superiores a 100 ppm (100 mg.L^{-1}) (OXI, 2003), nesta referência existem informações que são **contraditórias**:

I) O NSPI (National Spa and Pool Institute) recomenda que o nível máximo para a concentração de ácido cianúrico é de 150 ppm (EXPERT POOL & SPA, 2003), o que contraria a informação da referência citada anteriormente, levando em consideração que a referência EXPERT POOL & SPA (2003), não considera o nível de 150 ppm, como o nível máximo limite, para que ocorra o processo de superestabilização.

II) O Anexo A, Chemical Operational Parameters, das normas americanas para tratamento de piscinas e spas, tanto residenciais como públicas, indica residual ideal de ácido cianúrico entre 30 e 50 ppm e máximo de 150 ppm. Na Inglaterra é permitido o uso de dicloro, tricloro e ácido cianúrico, desde que o residual de ácido cianúrico não exceda 400 ppm, segundo carta ref. WS/330/163, de 7/02/1977, do Department of the Environment, Londres, Inglaterra (GENCO, 2003).

III) Outro aspecto relevante é que o nível acima de 100 ppm de ácido cianúrico é correlacionado **com questões de saúde pública**, pois a concentração em nível superior a este valor, é proibida por alguns Departamentos de Saúde de Estados Americanos, e não que este nível tenha correlação com a superestabilização. Deve-se ressaltar que, existem Estados Americanos, cujos Departamentos de Saúde aceitam até 200 ppm (EPOOLSANDSPA, 2003; HEALTH SERVICES; 2003, GENCO, 2003).

IV) A referência HTH (2003) indica que o máximo aceitável é de 200 mg.L⁻¹ e novamente não se considera o nível de 200 ppm, como o nível máximo limite, para que ocorra o processo de superestabilização. Abaixo transcrevo a informação original.

“This can be caused by excessive cyanuric acid, the operational maximum is 100 mg/l and the absolute maximum is 200 mg/l. The only way to remove cyanuric acid is to dilute the pool with fresh water.”

V) A substância química denominada de “ácido cianúrico” é a mesma para qualquer marca, ou seja, tem a mesma estrutura química e a mesma finalidade, o que pode alterar é a pureza do produto, que não vai interferir no processo de superestabilização, na informação citada na referência OXI (2003), se indica o uso de estabilizador de cloro, o ácido cianúrico, na concentração de 50 mg.L⁻¹ ou seja 50 ppm.

A indicação de uso de 50 ppm, se considerarmos o valor de 100 mg/L como referência para superestabilização é uma indicação contraditória da referência OXI (2003). Como o processo de superestabilização é **CONSIDERADO** como um risco ao usuário da piscina na referência OXI (2003), a indicação do uso de uma substância que levará ao processo de superestabilização **é uma incoerência**. Deve-se ressaltar, que o NSPI recomenda o valor ideal deva estar entre 30-50 ppm e o valor mínimo de 10 ppm (EXPERT POOL & SPA, 2003).

VI) Outro aspecto técnico que não é considerado na referência OXI (2003), se refere à diferença existente entre o **processo de adicionar o ácido cianúrico “puro” (não-dissociado) diretamente na água** e o **processo de adicionar um produto que vai dissociar-se** e na continuidade de reações, um dos íons resultantes da dissociação venha interagir com um outro íon presente no meio levando a formação do ácido cianúrico.

Como exemplo, vou considerar a chamada “constante de dissociação” do ácido cianúrico, cujo valor é de $1,8 \times 10^{-5}$. Se calcularmos o pKa, que corresponde ao pH em que 50% das moléculas do ácido **estarão na forma não-dissociada** e 50% **estarão na forma dissociada**, encontraremos o valor de pH igual a 4,74; isto significa, que teremos que levar o pH da água da piscina para valores próximos de 4,74 para conseguirmos que 50% das moléculas de ácido cianúrico estejam na forma não-dissociada, que é a forma

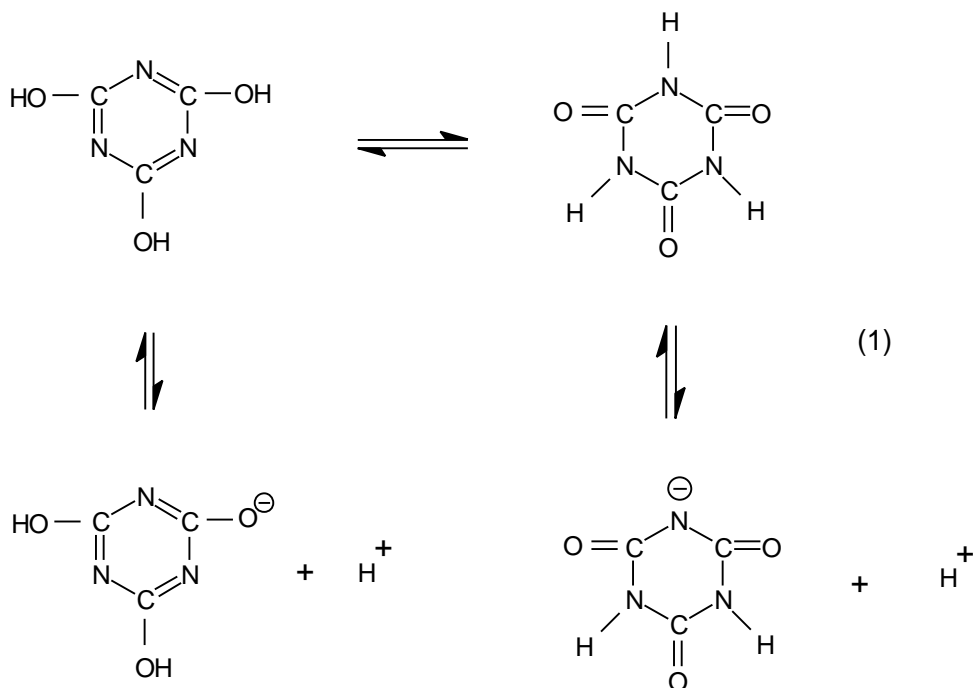
que ele se encontra quando é adicionado à piscina diretamente, quando se aumenta o pH você desloca o equilíbrio levando a uma maior presença do íon cianurato, Equação 1.

Esta explicação esclarece que os derivados clorados orgânicos (dicloroisocianurato de sódio e ácido tricloroisocianúrico) quando utilizados no processo de desinfecção tem **menor probabilidade** de formação de ácido cianúrico na água da piscina se comparados com o uso de derivados clorados inorgânicos (cloro gás, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio), **quando utilizados concomitantemente** com a dosagem de ácido cianúrico (puro), conforme indicado na referência OXI (2003).

Outro aspecto é que o ácido cianúrico puro requer de 24 - 48 horas para completa dissolução (LAMOTTE, 2003).

O ácido cianúrico gerado pelos derivados clorados orgânicos, em função do pH, estarão na forma de íons (partículas carregadas) e para que ocorra a superestabilização é necessário que o **ácido cianúrico** esteja **na forma não-dissociada**, veja o Quadro 1 e a Figura 1, na faixa de pH das águas de piscinas vamos encontrar em torno de 99,7 a 99,8% do ácido cianúrico na **forma dissociada** o que impossibilita o processo de superestabilização.

VII) A capacidade tampão é a resistência de variação no pH. Em água de piscinas a presença de alcalinidade, na forma de bicarbonato em equilíbrio com o gás carbônico e o ácido cianúrico em equilíbrio com o cianurato, são considerados sistemas tampões por WOJTOWICZ (2003). Isto implica que os sistemas ácido carbônico-bicarbonato e ácido cianúrico-cianurato impedem variações no pH, o que justifica novamente a **impossibilidade** de um processo de superestabilização ocorrer na piscina, pois o equilíbrio da Equação 1 deve ser deslocado no sentido da forma não-dissociada.



QUADRO 1- Porcentagem de ácido cianúrico e cianurato em relação ao pH.

pH	Ácido Cianúrico (%)	Cianurato (%)
0,74	99,99	0,01
2,74	99	1
3,47	95	5
3,79	90	10
3,84	80	20
4,38	70	30
4,57	60	40
4,74	50	50
4,92	40	60
5,11	30	70
5,35	20	80
5,7	10	90
6,02	5	95
6,74	1	99
7,26	0,3	99,7
7,44	0,2	99,8
8,74	0,01	99,99

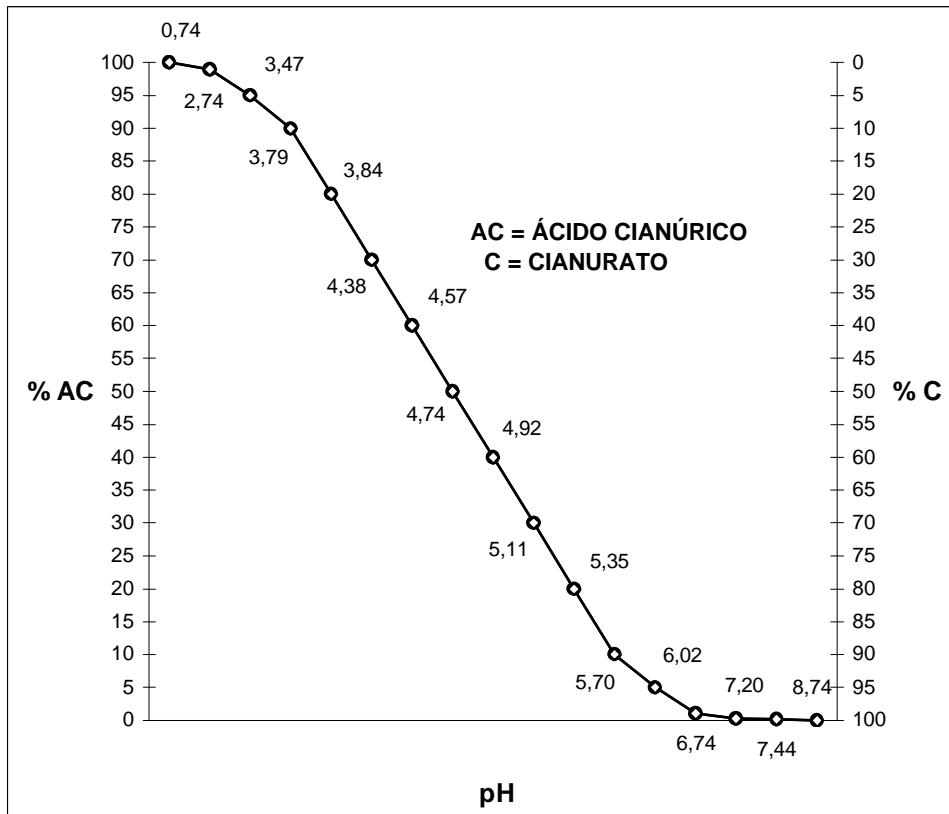


FIGURA 1- Gráfico representativo da relação entre ácido cianúrico e cianurato em relação ao pH.

Conclusão

Entendo que as informações fornecidas por referência bibliográfica como HTHPOOLS (2003), apresentam uma coerência, quando não cita o nível máximo de ácido cianúrico que provoca a superestabilização, ressaltando apenas, que o nível recomendado para o ácido cianúrico varia de 25 a 50 ppm.

As informações apresentadas nesta revisão mostram que é necessário que empresas invistam no processo de transferência de informação técnica aos seus consumidores e não apenas valorizem seus produtos com informações que não se baseiam em estudos científicos que apenas tem a função de descaracterizar a utilização de outros produtos disponíveis no mercado ou de confundir o consumidor, tentando criar **paradigma**, como a **superestabilização** (*chlorine lock*), que é impossível de ocorrer em condições normais de tratamento em águas de piscinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATTBI. **What is Cyanuric Acid?** Disponível na internet: <<http://home.attbi.com/~pacificpoolsetc/CyanuricAcid.htm#WHAT%20IS%20CYANURIC%20ACID>>. Capturado em 28 de Fevereiro de 2003.

BAYER. **Aquatabs efervescente. – Relatório Técnico.** Bayer, sd.

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

EPOOLSANDSPA. **Cyanuric Acid – What is Cyanuric Acid ? Testing for Cyanuric Acid (stabilizer).** Disponível na internet: <http://www.epoolandspa.com/info/online_water_testing/information/cyanuric_acid.htm>. Capturado em 19 de Janeiro de 2003.

EPOOLSANDSPA. **Cyanuric Acid.** Disponível na internet: <http://www.epoolandspa.com/info/pool/pool_information/chemistry/266.htm>. Capturado em 19 de Janeiro de 2003a.

EXPERT POOL & SPA. **NSPI Recommended Water Parameters.** Disponível na internet: <http://members.cox.net/expertpool/water_testing.htm>. Capturado em 19 de Janeiro de 2003.

GENCO. **Saiba a verdade sobre estabilização do cloro e dos cloros estabilizados.** Disponível na internet: <http://www.genco.com.br/main_saiba3.htm>. Capturado em 17 de fevereiro de 2003.

HEALTH SERVICES. **Maintenance of Public Pools & Spas.** Environmental Health Division. Disponível na internet: <<http://www.sonoma-county.org/health/eh/poolmnt.htm>>. Capturado em 28 de Fevereiro de 2003.

HTH. **Glossary-Cyanuric Acid.** Disponível na internet: <<http://www.hth.co.uk/no2/pools/glossary.htm#langelier>>. Capturado em 20 de Fevereiro de 2003.

HTHPOOLS. **Overstabilization / Chlorine Lock.** Disponível na internet <http://www.hthpools.com/eprise/main/WaterChemicals/HTH_Classic/Content/poolcare/solutioncenter/OverstabilizationChlorineLock>. Capturado em 20 de Janeiro de 2003.

LAMOTTE. **Water Treatment Tables.** Disponível na internet: <<http://www.lamotte.com/pages/pool/handbook/chapter6.html>>. Capturado em 01 de Março de 2003.

OXI. Os Riscos da utilização incorreta dos cloros estabilizados. **Revista Oxi**, A.2, n.5, p.22, 2003.

WOJTOWICZ, J. A. Swimming Pool Water Buffer Chemistry. **Journal of the Swimming Pool and Spa Industry**, v3, n2, sd. Disponível na internet <http://www.poolhelp.com/j_v3n2.htm> Capturado em 28 de Fevereiro de 2003.