

Cloraminas: vantagens e desvantagens de seu uso para redução de THM em substituição ao cloro

CARLOS LOPES DOS SANTOS

Engenheiro, Assessor Técnico de Programas Especiais da Sabesp

LÚCIA RODRIGUES

Bióloga, Analista de Controle Sanitário da Sabesp

Com a colaboração do engenheiro

DAGOBERTO ANTUNES DA ROCHA

Superintendente Regional da Sabesp na Baixada Santista

São discutidas as vantagens e desvantagens da cloramina como desinfetante primário, em substituição ao cloro livre e como desinfetante alternativo que não produz THM. Expõem-se opiniões encontradas na maioria dos autores americanos, obtidas através de resumo da literatura em confronto com a experiência da Sabesp.

A cloramina é apresentada como uma das alternativas para substituição do cloro livre, como desinfetante primário, porque o mesmo está sendo condenado por causar a formação de THM (trihalometanos) ou, o que pode ser muito pior, organoclorados em geral.

Os Estados Unidos, desde 1978, já impuseram um valor máximo permitível para os THM, 0,100 mg/l, para as águas de abastecimento público.

As experiências sobre o assunto foram levadas a efeito em ratos e camundongos, sendo que, para os seres humanos, o produto foi considerado como potencialmente cancerígeno. Portanto, foi com objetivos preventivos que a EPA (Environmental Protection Agency) fixou o limite citado. Entretanto, deve-se frisar que o THM não é o maior problema — ele deve ser encarado como um sinal da presença de outros subprodutos muito mais perigosos da reação do cloro com as substâncias químicas do manancial. Portanto, o THM, que já é um assunto sério, deve ser considerado como apenas um indicador de graves problemas que podem ser encontrados na água.

Abaixo, relacionamos alguns produtos orgânicos formados quando da cloração de água, sendo considerados *potencialmente cancerígenos ou mutagênicos*: Bromoetano, Bromobutano, Bromocloroacetona, Bromoclorometano, Bromodichlorometano, Bromofórmio, Bromopropeno, Cloral, Clorodibromometano, Dibromometano, Dicloroacetona, 1,2 Dicloroetano, Dicloropropeno, Hexacloroetano, Iodoetano.

Formação de THM

O cloro ou outro halogênio (com exceção do flúor) podem reagir com substâncias orgânicas presentes na água bruta, principalmente em águas de represa, formando os THM. O cloro é adicionado na fase de tratamento, tendo como função principal a desinfecção da água.

As substâncias citadas são os ácidos húmicos e fúlvicos, produtos de decomposição das folhas. Essas folhas, na sua degradação, formam na água uma espécie de chá, quando permanecem algum tempo em contato com a água. As altas temperaturas favorecem o processo, sendo portanto o Brasil um local onde se devem encontrar grandes quantidades de THM, desde que estejam presentes os chamados precursores (ácidos húmicos e fúlvicos) e que a desinfecção seja pelo cloro (ou os possíveis outros halogênicos).

Controle de trihalometanos

Três caminhos têm sido investigados para controle de THM:

- Remover os trihalometanos;
- Remover os precursores de trihalometanos;
- Usar desinfetantes em substituição ao cloro livre.

Destes, o uso de desinfetantes alternativos parece ser o mais eficaz e o de menor custo. O dióxido de cloro (ClO_2), a ozona e as cloraminas produzem concentrações insignificantes de THM quando usados como desinfetantes. Teoricamente, qualquer estação com alguma concentração de precursores de THM poderá reduzir as concentrações de THM para quase zero substituindo-se o cloro livre por um destes três desinfetantes.

A maior desvantagem desta alternativa para controle de THM é que não remove os seus precursores. Sendo assim, outros subprodutos serão produzidos, pois os oxidantes (desinfetantes) reagem com o material orgânico da água. Além disso, cada um dos desinfetantes possui vantagens e desvantagens inerentes. Por exemplo, a ozona é um excelente desinfetante, mas não deixa residual no sistema de distribuição; o dióxido de cloro, embora não forme THM, produz cloritos e cloratos como subprodutos inorgânicos e outras espécies aniônicas cujos efeitos à saúde são desconhecidos; a cloramina, mesmo não produzindo THM e sendo mais estável no sistema de distribuição, é um desinfetante mais fraco que o cloro livre e pode por si mesma ter alguma propriedade toxicológica.

Cloraminas como desinfetante

O uso de cloraminas como desinfetante da água vem de longa data, desde 1900. O processo ganhou sua maior popularidade entre os anos de 1929 e 1939. Mas, seu uso decresceu com a descoberta da cloração ao *breakpoint* por ter maior capacidade de desinfecção. Comparadas com o cloro livre, ozona e dióxido de cloro, as cloraminas são desinfe-

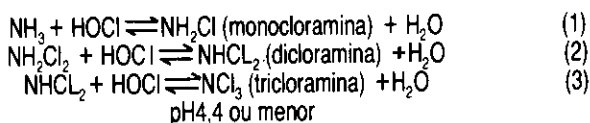
tantes mais fracos para bactérias, protozoários, e particularmente vírus, podendo assim aumentar o risco dos patógenos atingirem o consumidor. Por outro lado, entretanto, as cloraminas foram bem sucedidas como desinfetantes primários por muitos anos. As cloraminas são usadas mais comumente como desinfetante secundário, especialmente em águas com uma alta demanda de cloro.

A aplicação de cloraminas, em lugar do cloro livre, é praticada frequentemente, quando se deseja a manutenção de um teor residual mais elevado e por maior espaço de tempo na rede distribuidora ou, ainda, quando existem problemas de produção de sabor e odor devidos à atividade química do cloro.

Aspectos químicos

O cloro em contato com um composto contendo um átomo de nitrogênio e um ou mais átomos de hidrogênio reage formando um composto N-cloro, conhecido como cloramina.

As cloraminas inorgânicas são formadas pela reação do cloro em solução aquosa com amônia presente na água, como segue:



Estas reações são dependentes do pH, temperatura, período de contato e razão inicial de cloro/amônia.

Entre pH 4,5 e 8,5 ambas monocloraminas e dicloraminas coexistem em variadas proporções. Teoricamente, acima de pH 8,5 e temperatura ambiente, há apenas monocloraminas; por volta de pH 4,5, apenas dicloraminas. As tricloraminas são formadas abaixo de pH 4,4.

A sensibilidade destas reações ao pH é explicada pela influência do pH no equilíbrio do $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^-$ e $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$.

A reação para formação de cloraminas pode se dar até em milhares de segundos, sendo favorecido pelas altas temperaturas e pH próximo de 8,3.

Por exemplo, tem-se avaliado que a 25°C com concentrações de $2 \cdot 10^{-4}$ M HOCl e 10^{-3} M de NH_3 , os períodos exigidos para 99% de conversão de cloro livre para monocloramina é de 0,2 segundos (pH 7) e 0,07 segundos (pH 8,3).

As reações diminuem apreciavelmente em temperaturas muito baixas: a 0°C requer um tempo de contato de aproximadamente 5 minutos para 90% de conversão em pH 7,0.

A proporção de cloro para amônia usualmente recomendada é de 3:1, embora alguns operadores recomendem uma razão de 4:1 ou 5:1, em pH 7 a 8.

Os cálculos para determinar a razão devem levar em consideração toda a amônia presente naturalmente na água bruta.

Desinfecção

Quanto ao poder desinfetante, as dicloraminas são mais eficientes, seguidas de monocloraminas. As tricloraminas não apresentam virtualmente qualquer efeito desinfetante.

O pH tem um efeito pronunciado sobre a atividade bactericida das cloraminas, visto que influenciará no tipo de cloramina presente na água. Assim, quanto maior o valor do pH, menor a eficiência do desinfetante. Por exemplo, com uma dosagem de 0,6 mg/l de cloramina em pH 7,0, o efeito bactericida ocorre em 40 minutos. Se, entretanto, o pH fosse de 8,5, seria necessário um maior tempo de contato, cerca de 120 minutos. Para que a eficiência fosse de 100% em 40 minutos e pH 8,5 o residual de cloramina necessário seria de 1,5 mg/l.

Os enterovírus são mais resistentes que os coliformes tanto para cloro livre como para cloraminas, o que pode ser verificado nas figuras 1 e 2.

Figura 1

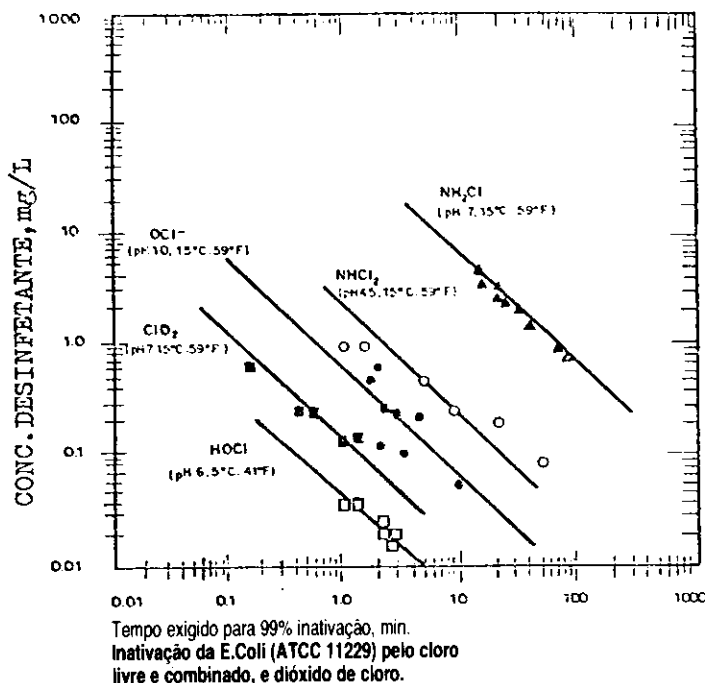
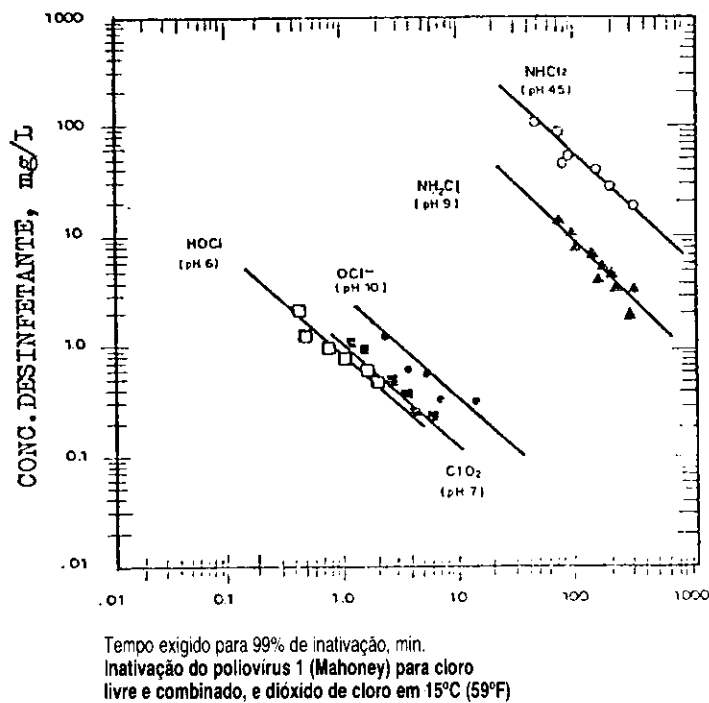


Figura 2



Fonte: Referência (1) pag. 162 e 163.

Portanto, a mudança do desinfetante de cloro livre para cloramina deve ser feita com cautela, porque o poder desinfetante da cloramina é menor que o do cloro. Além disso, como mostram os gráficos, o tempo de contato necessário para desinfecção por cloramina é muito maior que pelo cloro, o que torna o processo mais perigoso, principalmente se o manancial for bastante poluído, contendo grande quantidade de microorganismos, principalmente vírus e bactérias.

Tratamento com cloramina

Apesar da fraca eficiência biocida das cloraminas, elas vêm sendo usadas como desinfetante primário em muitas ETAs americanas e brasileiras.

A formação de cloraminas realizada em laboratório difere bastante da aplicação em campo. No tratamento experimental, as cloraminas são pré-formadas e os microorganismos são acrescentados a posteriori. No campo, amônia e cloro são acrescentados à água simultaneamente ou em sucessões próximas.

A aplicação de cloro em primeiro lugar (ao invés de amônia) pode apresentar uma grande vantagem, pois a ação do cloro livre, na forma de HOCl, inativaria rapidamente os microorganismos, particularmente em pH baixo.

Assim, a preparação de cloramina em laboratório pode não representar a situação real, obtendo-se resultados inferiores aos da estação.

Deve-se ter tempo longo de contato e altas concentrações para uso de cloramina na estação, como desinfetante primário. O residual obtido é da ordem de 2,0 ppm de cloro combinado. Preferencialmente deve-se ter um tempo de 30 minutos antes da filtração, o que é usado em estações americanas. Em experiências anteriores obteve-se a redução total de 99,7% do número de organismos (contagem de placas), chegando-se a 50 org./ml no sistema de distribuição.

Impactos na qualidade da água distribuída

As modificações no processo de tratamento com objetivo de redução de THM *podem mudar a população bacteriana*, inclusive passando para a rede de distribuição.

Como isto acontece?

Em três situações diferentes, esta mudança pode ocorrer:

- a) se a desinfecção for mal feita (dosagem inferior ao ideal do novo desinfetante), portanto, se não houver a chamada barreira bacteriana;
- b) mudanças sazonais com *aumento de temperatura*, favorecendo o desenvolvimento de bactérias;
- c) troca de microflora, pela mudança do desinfetante, do habitat e do ambiente aquático.

A alteração no tratamento da água pode resultar em queda da barreira bacteriológica, diminuindo com isso a eficiência do desinfetante, principalmente no verão, ou durante a ocorrência de deterioração grosseira da qualidade bacteriológica do manancial.

Portanto, muita atenção se o manancial usado é altamente poluído (ex.: represa Billings, na Região Metropolitana de São Paulo).

Como solução, deverá ser mantido o monitoramento contínuo específico de turbidez e bacteriologia.

Os efeitos bacteriológicos deverão ser sentidos a longo prazo devido às modificações no tratamento, podendo ser observados em pontas de rede, locais onde surgem novos organismos que passam através do tratamento convencional e estabelecem seu habitat inicial nos sedimentos acumulados e também em locais da baixa vazão.

O monitoramento deverá ser feito semanalmente, observando 6 meses antes e 1 ano após a alteração de tratamento da água, principalmente nas pontas de rede, específico na contagem de placas e coliformes. As amostras não deverão ser coletadas nos anéis principais da rede, devido à pouca confiabilidade das análises, face à concentração nesse local de residual de desinfetante. O local mais apropriado são as "pontas de rede" que poderão, nas análises, indicar súbitas mudanças, como falta de desinfetante, ineficácia do residual e penetração intermitente de microorganismos na barreira do tratamento.

Experiência brasileira

Campinas e região, desde 1936, aplicam amônia na água com o

objetivo de formar e usar como desinfetante primário a cloramina. Isto foi feito, naquela época, não com a finalidade discutida neste trabalho, mas pretendendo reduzir gosto e odor, que apareciam quando se aplicava somente o cloro. Como já faz mais de 50 anos, se houvesse problemas graves, que pudessem ser verificados ao longo do tempo, estes já teriam surgido. Portanto, este é um bom exemplo de como a aplicação de cloramina pode dar certo.

Temos notícias de outras cidades brasileiras que também aplicam cloraminas há muito tempo, com excelentes resultados no ponto de vista bacteriológico e sem problemas aparentes do ponto de vista epidemiológico.

Quanto à Sabesp, também há participação em aplicação de cloraminas, pelos mesmos problemas de gosto e odor e ainda devido a dificuldades encontradas em manter residual de cloro livre nas extremidades de linhas componentes da rede de distribuição, isto é, foram feitas experiências mudando-se o desinfetante com o objetivo de maior estabilidade do residual e melhor qualidade bacteriológica. As experiências resultaram em sucesso absoluto, inclusive menos necessidade de operação de descargas, portanto, menos perda de água, melhor gosto e odor, aumento da qualidade bacteriológica, com conseqüente aumento da confiabilidade do produto.

Quanto ao controle de THM na Sabesp, as experiências começaram em 1980, pela equipe do DCS (Departamento de Controle Sanitário). Utilizou-se na época uma estação piloto situada em Cubatão, na estação de tratamento de água. Praticamente todas as alternativas de redução ou eliminação dos THM (trihalometanos) foram examinadas (exceto as de altíssimo custo), concluindo-se que a cloramina foi a melhor para as condições testadas.

Com base nestas pesquisas, a Sabesp, tendo verificado que duas grandes áreas de São Paulo apresentavam teores de THM bem mais altos do que o resto das amostras até então coletadas, partiu para algumas experiências de campo. Buscou-se então testar cloramina na ETA Alto Cotia, pesquisando-se o melhor ponto de aplicação de cloro e amônia, com observação especial para os resultados bacteriológicos e de cloro residual *combinado*. A experiência também foi um sucesso, recomendando a aplicação do produto onde fosse necessário. A ressalva é que se tratava de um dos melhores mananciais do estado, do ponto de vista bacteriológico, local absolutamente isento de poluição, completamente preservado. Seriam os resultados tão bons assim se o local fosse muito poluído? Resta examinar os outros em operação. Entretanto, com certeza tratava-se de um dos mananciais de mais alto índice de organoclorados, e precisava ser testado, o que foi feito com êxito.

Resumo das vantagens e desvantagens do uso das cloraminas

Vantagens

- Previne a formação de THM;
- Reduz a contagem bacteriana total (37°C) e conduz à ausência de organismos do grupo coliformes;
- Diminui o aparecimento de gosto e odor quando houver fenóis e outros compostos orgânicos.
- Retarda a absorção de cloro pela matéria orgânica;
- Requer pequena quantidade de cloro para manter a qualidade da água tratada final;
- Mantém o efeito bactericida por longo tempo, mantendo-se estável nas extremidades das redes de distribuição onde o cloro estaria exaurido, prevenindo a proliferação de microorganismos posterior;
- A eficiência biocida é maior que a do cloro em águas com o pH alto (acima de pH 8,5).

Desvantagens

- Necessidade de um maior tempo de contato para controle bacteriológico do que com o cloro.
- O poder desinfetante da cloramina diminui significativamente com a redução da temperatura da água.
- O poder desinfetante das cloraminas depende muito do pH, o qual modifica o equilíbrio e a formação de mono e dicloraminas, com poderes de desinfecção diferentes entre si.
- Produz subprodutos orgânicos, a menos que o conteúdo orgânico da água seja baixo. Estes subprodutos têm a mesma dificuldade de remoção que os THM após terem sido formados. Não se conhecem os efeitos destas substâncias sobre a saúde do ser humano.
- Toxicidade em pacientes que usam diálise, e também em cultivos de peixes tropicais.

Conclusões

Entendemos que vale a pena aplicar cloramina em alguns casos. A Sabesp vem buscando, através de alguns técnicos, se aprimorar no conhecimento do problema. Algumas experiências já estão em andamento; outras estão prontas para início, faltando ajustes finais. Entretanto, entendemos que isto não vale como regra geral, devendo ser estudado caso a caso, com toda segurança de que uma experiência nova necessita, sem riscos, por se tratar de saúde pública.

Outras fórmulas devem ser testadas, como por exemplo a troca do ponto de aplicação de cloro. Não somos partidários da eliminação do *breakpoint* em qualquer caso. Qualquer mudança deve ser precedida de um plano aprovado pelas autoridades competentes e todos os cuidados para que não haja riscos devem ser seguidos. Assim, uma seqüência deve ser adotada:

O que se deve fazer antes de alterar o tratamento

Um plano a ser aprovado pelas autoridades competentes. O objetivo do plano é assegurar a manutenção da qualidade microbiológica da

água durante o período de modificação do tratamento. O plano deverá conter: a) diagnóstico sanitário do sistema, incluindo-se a avaliação biológica da água bruta; b) avaliação do tratamento existente e das modificações propostas; c) levantar os dados básicos de qualidade da água da rede de distribuição; todos os dados deveriam incluir os resultados de monitoramento de coliformes totais e fécais, contagem de placas a 35°C e 20°C, bem como as análises de fosfato, amônia e TOC (carbono orgânico total); d) fazer controle extra para assegurar a manutenção da qualidade microbiológica da água final, durante e após as modificações do tratamento.

BIBLIOGRAFIA

1. American Water Works Association. *Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water*. 1982.
2. American Water Works Association. *Trihalomethanes in drinking water. A guide — Answer to your concerns and questions about THMs*. 1980.
3. Ames, B. Ranking possible Carcinogenic hazards. *Rev. Science*, (abr.):236, 1987.
4. Greenberg, A.E. Public health aspects of alternative water disinfectants. *Amer. Wat. Wks. Ass.* 73:31 — 2,1981.
5. Irving, T.E. & Solbé, J.F. de L.G. Chlorination of sewage and effects of marine disposal of chlorinated sewage: a review of the literature. *Wat. Res. Centre*, (130):3 — 43, 1980.
6. Macedo, L.H.H. *et al.* Estudo dos trihalometanos. Apresentado ao 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Sabesp, Santa Catarina, 1983.
7. Shull, K.E. Experience with chloramines as primary disinfectants. *J. Amer. Wat. Wks. Ass.* 73:101-7, 1981.
8. Rossin, A.C. *Desinfecção. In: Técnica de abastecimento e tratamento de água. 2ª ed. São Paulo, Cetesb, 1977, v. 2 p.890-3.*
9. Santos, C.L. dos. Trihalometanos — Resumo atual. *Rev. Téc. ABES*, 26(2):190-4, 1987.