

**REVIEW - SALT WATER ELECTROLYSIS x CHLORINE GENERATION x
CHEMICAL FAKE**

**REVIEW – ELETRÓLISE DA ÁGUA SALGADA x GERACAO DE CLORO x
FAKE QUÍMICA**

I- Introduction

I- Introdução

II- The salt water electrolysis process

II- O processo de eletrólise da água salgada

II.1- The increase in the pH of the pool water

II.1- O aumento do pH da água da piscina

II.2- The process of corrosion of metallic parts

II.2- O processo de corrosão de partes metálicas

II.3- Cathodic protection by sacrificial anode

II.3- Proteção catódica por ânodo de sacrifício

**III- Publication of an article that proposes to change knowledge pacified
decades ago supported by scientific bibliographical references without
commercial link**

**III- Publicação de artigo que propõe alterar conhecimentos pacificados há
décadas respaldados por referências bibliográficas científicas sem vínculo
comercial**

III.1- A estabilidade do Dicloroisocianurato de Sódio

III.1- The stability of Sodium Dichloroisocyanurate

III.2- Hydrogen peroxide (H₂O₂)

III.2- O peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

IV- The formation of disinfection by-products in the salt water electrolysis process

IV- A formação de subprodutos da desinfecção no processo de eletrólise da água salgada

IV.1- The attempt to link the so-called “chlorination) with the formation of bromate (BrO_3^-)

IV.1- A tentativa de vinculação da dita “cloração) com a formação de bromato (BrO_3^-)

REVIEW – ELETRÓLISE DA ÁGUA SALGADA x GERACAO DE CLORO x FAKE QUÍMICA

I- Introdução

Esse review tem a função de fazer uma “Transferência de Informação Química” (TIQ) CORRETA aos interessados e usuários finais do processo no tratamento de água de piscina. Tem sustentação em dois motivos:

1º) Ressaltar/Apresentar de modo claro que NaClO (hipoclorito de sódio) **gerado pelo processo de eletrólise da água salgada** não apresenta com relação às suas propriedades/características químicas **NENHUMA DIFERENÇA** do hipoclorito de sódio (NaClO) líquido disponível no mercado e que constitui o princípio ativo do produto denominado “água sanitária”.

*Ressalta-se que, as denominadas “PISCINAS DE ÁGUA SALGADA”, utilizam no processo de desinfecção o NaClO (HIPOCLORITO DE SÓDIO) que é produzido por um sistema de eletrólise. Em resumo, piscinas de água salgada no que tange ao processo de desinfecção **NÃO TEM DIFERENÇA NENHUMA DE UMA PISCINA DE “ÁGUA DOCE” tratada com hipoclorito de sódio (NaClO)(Figura 1) líquido ou com qualquer outro derivado clorado.***



= NaClO gerado pelo processo de eletrólise da água salgada!

FIGURA 1- Frascos de água sanitária.

2º) Apresentar as afirmações/propagandas disponíveis na internet sobre o processo, que são verdadeiras FAKES-QUÍMICA, em resumo, características químicas apresentadas que são completamente equivocadas, com o intuito apenas de levar o consumidor final a adquirir o processo/sistema através de uma informação transferida por uma propaganda enganosa.

Veja algumas afirmações apresentadas na rede mundial de computadores:

Piscinas Podem Dispensar O Uso De Cloro.

⇒ Inicialmente a afirmação é claramente contraditória **com o produto gerado no processo de eletrólise da água salgada**, pois a substância química gerada é o NaClO (hipoclorito de sódio) que é denominado “cloro líquido”, **princípio ativo da água sanitária!** Como explicar a dispensa do chamado “uso de cloro” se o sistema proposto produz um derivado clorado NaClO, denominado cloro líquido?

...., o gerador de cloro salino é um equipamento que utiliza cloreto de sódio, NaCl (sal grosso, usado para churrasco) como matéria-prima **para a produção de algicida (para eliminar algas azuis ou verdes que surgem nos meios aquáticos) e bactericida de forma natural.**

- ⇒ O NaClO gerado no processo de eletrólise **não é algicida!!** O NaClO gerado pelo processo de eletrólise não é um **bactericida de forma natural**, é a mesma substância química, com as mesmas características químicas, que constitui o princípio ativo da água sanitária (NaClO), que no processo de hidrólise gera o HClO (ácido hipocloroso) o real agente de desinfecção!! Tudo funciona à base da eletrólise, que é definida como todo **processo químico não espontâneo provocado por corrente elétrica**. Como um processo químico que depende da presença de corrente elétrica pode ser considerado natural?

... O método tradicional de tratamento das piscinas envolve a colocação do hipoclorito de sódio, **líquido ou granulado**, diluído diretamente na água, **deixando um residual de cloro que é corrosivo e que pode levar o local, em determinados períodos, a ter um excesso ou ausência de bactericida.**

- ⇒ **Não existe NaClO granulado**, o hipoclorito de sódio é apresentado somente na forma líquida, afirma que, o **residual de cloro do NaClO líquido é corrosivo**, mas, o residual de cloro do NaClO gerado pela eletrólise da água salgada é a mesma substâncias, o HClO (ácido hipocloroso), **também será corrosivo** pois as substâncias químicas são idênticas e apresentam as mesmas características químicas.

O principal objetivo da salinização é a **produção do cloro natural**, que é dispensado em pequenas dosagens na água, sendo tão eficaz quanto o industrializado, ...

O tratamento através da salinização consiste na aplicação de doses de cloreto de sódio, ou seja, o famoso sal de cozinha, para isso, utiliza-se o **sistema de eletrólise**, esse sistema quebra as partículas de sal e libera o **cloro natural na água.**

- ⇒ Notem a absurda afirmação “**produção de cloro natural**”, a eletrólise da água salgada é um processo industrial, gera um produto industrial o NaClO (hipoclorito de sódio) que não tem nada correlacionado a “cloro natural”, tem as mesmas propriedades químicas do hipoclorito de sódio (NaClO) líquido disponível no mercado! Como um processo industrial químico que depende da presença de corrente elétrica pode ser considerado natural?

Se você é um daqueles banhistas que se sente desconfortável ou irritado com cloro, a **eletrólise salina é uma alternativa interessante e, sem dúvida muito mais ecológica.**

A eletrólise transforma o sal presente na água em cloro e sódio, **o que garante uma desinfecção natural.**

A principal vantagem da eletrólise do sal é, como você deve ter notado, que ela **fornece um tratamento natural muito mais ecológico.** Você não terá problemas de pele seca, irritação nos olhos, alergias, odores desagradáveis, descoloração dos fatos de banho... como geralmente acontece **com a água tratada com cloro químico.**

- ⇒ Nota-se de modo claro que tenta se vincular a **eletrólise da água salgada a um tratamento natural mais ecológico, a desinfecção natural** e chamam o hipoclorito de sódio (líquido) de **cloro químico**, em resumo, é uma sequência de afirmações completamente desprovidas de qualquer fundamentação química, como já citado, o hipoclorito de sódio (NaClO) gerado por eletrólise **não tem nenhuma diferença** do hipoclorito de sódio líquido disponível no mercado como produto comercial. Não existe qualquer “cloro” que não tenha origem química, é uma aberração citar que derivado clorado que não foi gerado pela eletrólise seja “cloro químico”.

Desinfecção com cloro e eletrólise em piscinas públicas

Alternativa atraente para a desinfecção clássica com cloro. Existem diversos processos para a desinfecção de água de piscinas: Em relação à dosagem convencional de cloro, o uso de sistemas de eletrólise econômicos e de proteção ambiental traz várias vantagens para o operador.

- ⇒ É claro que, **NÃO EXISTE DIFERENÇA** entre a desinfecção clássica com derivado clorado (“cloro”) para o “cloro” gerado no processo de eletrólise da água salgada.

Sal ou cloro? Qual o melhor tratamento para a água da piscina?

No artigo de hoje, vamos analisar o velho duelo entre o sal ou cloro e perceber quais as vantagens e desvantagens de cada método.

O sal é mais suave com a pele que o cloro, o que significa que pele irritada, olhos vermelhos e cabelo seco serão sentidos com menos intensidade;

A utilização de sal é mais amiga para o ambiente que cloro. Por ter menos componentes tóxicos, a pegada ambiental da sua piscina será mais pequena.

- ⇒ Nessa publicação **a comparação do sal (NaCl) com o chamado “cloro”** é esdrúxula, como se as duas substâncias químicas apresentassem a mesma função no processo de tratamento de água da piscina!! Trazem ainda a ideia de que a piscina tratada com processo de eletrólise é ambientalmente correta!!

Ocorre, neste caso, um processo químico chamado de eletrólise, que é acionado por um impulso elétrico. Então, sucede uma separação das moléculas de cloreto de sódio (NaCl), dando origem a um cloro natural.

Ecologicamente correto

Sendo gerado a partir de um mineral natural, não polui, não deixa resíduo e evita a utilização de químicos. Traz também benefícios à saúde, pois não irrita os olhos, não resseca a pele e ainda não estraga as roupas de banho. Outro fator é a ausência de fortes odores que incomodam, principalmente, as crianças.

Aspectos diferenciados na manutenção de piscinas de água salgada

Já mencionamos brevemente o processo natural de limpeza da água de uma piscina salgada. Agora, vamos nos ater a esse interessante diferencial para melhor esclarecê-lo. O tratamento começa **por um processo natural (a já citada eletrólise)**, de modo que a proporção de sal dissolvido no volume de água da piscina tem ação de limpeza.

*Dessa maneira, a atenção exigida pela manutenção é menor, quando comparada a piscinas tradicionais mantidas com cloro, **porque o sal se encarrega de destruir todo tipo de matéria orgânica (como algas e bactérias)**. Em seguida, ele mesmo volta à sua condição natural com a ajuda do calor do sol.*

- ⇒ Nessa propaganda a eletrólise um **processo industrial SE TRANSFORMA em um processo natural e o sal (NaCl) se transforma em um oxidante capaz de destruir todo o tipo de matéria orgânica**, como algas e bactérias e **inclusive o sal é considerado um bactericida**. Novamente: Como um processo industrial Químico que depende da presença de corrente elétrica pode ser considerado natural?

*Eletrólise de Sal – Piscina Privada Desinfecção automática, fácil e eficaz
Como funciona?*

A eletrólise salina é um princípio simples semelhante ao comportamento do mar e do seu ecossistema... Com a eletrólise, através da célula, **o sal se transforma em cloro gasoso, um potente desinfetante** que se dissolve de forma instantânea. **O cloro gasoso destrói todos os microrganismos** na célula e proporciona à piscina um nível correto de cloro livre.

- ⇒ É assustador a afirmação da propaganda, que apresenta a eletrólise salina, que é **um processo industrial químico, que requer eletricidade**, como o mesmo processo/comportamento do mar e do seu ecossistema. Afirma ainda que o cloro gasoso é um potente desinfetante, o que novamente é um absurdo do ponto de vista químico, pois o agente de desinfecção é o produto da hidrólise do cloro gasoso (Cl_2) o ácido hipocloroso (HClO) e repete mais uma vez que **o cloro gasoso destrói todos os microrganismos**. Outro erro é afirmar que o processo de desinfecção acontece na célula eletrolítica, onde se forma no caso o cloro gasoso. O processo de desinfecção ocorre na água da piscina em função da presença do CRL (Cloro Residual Livre) representado pelo ácido hipocloroso (HClO).

*Este tipo de tratamento, também chamado “**cloração salina**”, baseia-se na decomposição do sal comum (cloreto de sódio) para convertê-lo em um desinfetante ativo (hipoclorito de sódio). **Este processo gera uma fonte de cloro (íons cloreto) que atua como um desinfetante muito poderoso, removendo substâncias contaminantes da água sem deixar resíduos ou contaminação.***

- ⇒ Na propaganda cita a formação do hipoclorito de sódio como desinfetante ativo, o que não é verdade pois o responsável pela desinfecção é o HClO (ácido hipocloroso) resultante da hidrólise do hipoclorito de sódio. A afirmação seguinte é ainda mais esdrúxula do ponto de vista Químico onde ressalta que a fonte de cloro é o **íon cloreto** que atua como desinfetante poderoso. Em resumo, no texto confundem o íon cloreto (Cl^-) com o ácido hipocloroso (HClO).

A transferência de informação química (TIQ) sem nenhuma sustentação científica é também divulgada pela imprensa tradicional. Nota-se que o texto ressalta que o **processo de eletrólise produz um hipoclorito de sódio, considerado um cloro ativo natural**.

*No caso da salinização, o processo é simples: a água da piscina, previamente salgada com quatro gramas de sal comum por litro, passa por um processo de eletrólise, **produzindo hipoclorito de sódio - um cloro ativo natural** que desinfeta e destrói bactérias, algas e microrganismos sem provocar tantos efeitos colaterais. (grifo nosso)*

NERA, L. **Academias investem em alternativas ao cloro nas piscinas.** Equilíbrio e Saúde/Folha de São Paulo. 13 de Janeiro de 2005.

Finalmente é importante ressaltar que, a eletrólise da água salgada é eficiente no processo de desinfecção de águas de piscinas, pois é capaz de gerar NaClO (hipoclorito de sódio) que na sua hidrólise gera o ácido hipocloroso (HClO) responsável pelo processo de desinfecção.

Mas, é um **processo de desinfecção idêntico do ponto de vista químico** ao que se usa qualquer derivado clorado, **não existe nenhuma diferença entre o HClO gerado pela eletrólise da água salgada e o HClO produzido por qualquer outro derivado clorado.**

As afirmações, “*bactericida de forma natural*”, “*produção do cloro natural*”, “*muito mais ecológica*”, “*fornece um tratamento natural muito mais ecológico*”, “*a pegada ambiental da sua piscina será menor*”, “*dando origem a um cloro natural*”, “*um cloro ativo natural*”, “*desinfecção natural*”, fazem parte de um grupo de afirmações que constituem a **FAKE-QUÍMICA**, apenas com o intuito de levar o consumidor **a uma interpretação errada** sobre o processo de eletrólise da água salgada com afirmações que não possuem nenhuma fundamentação química.

II- O processo de eletrólise da água salgada

O processo de eletrólise da água salgada não tem nada de novo, a OPS (Organização Panamericana de Saúde), através de estudos realizados a partir de 1982, demonstrou que mistura de oxidantes gerados “*in situ*” (no local) tem uma capacidade de desinfecção maior que o “*cloro*” (MACEDO, 2016, 2019).

A referência WITT, REIF (1996), que fornece as informações, foi a primeira referência a correlacionar a palavra “cloro” com cloro gás, hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio.

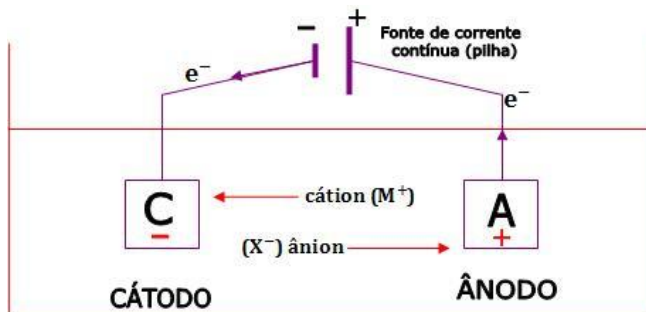
A OPS criou o termo “MOGGOD” (Mixed Oxidant Gases Generated On-site for Disinfection), sigla em inglês que descreve de maneira genérica o processo de produção de gases oxidantes misturados “*in situ*” com a função de desinfecção, que concomitantemente oxidam a matéria orgânica (REIFF, 1988, 1988).

Com o desenvolvimento das pesquisas, foram criados dispositivos que produzem **uma solução aquosa de oxidantes misturados** (MOGOD), cuja eficiência se mostrou semelhante ao processo de produção de gases, quando a solução produzida é injetada imediatamente na água. O termo “MOGGOD” foi substituído por “MOGOD” (REIFF, WITT, 1995; WITT e REIFF, 1996).

Os equipamentos produtores de hipoclorito de sódio *in situ* são denominados de MOGOD, MIOX ou MOS. No sistema MOGOD (Mixed-Oxidant Solution) não existe membrana semipermeável para separar os eletrodos, não gerando gases oxidantes, mas

sim oxidantes dissolvidos, ao longo do tempo de eletrólise produz **uma solução diluída de hipoclorito de sódio e volumes pequenos de gás hidrogênio**.

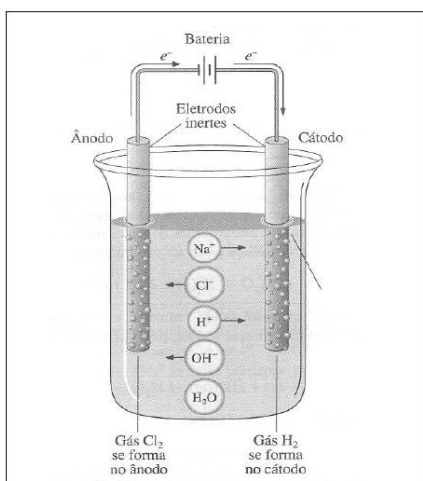
Os geradores de cloro, do tipo mais simples, sem a membrana semipermeável são vendidos no Brasil e utilizados no tratamento de piscinas. Veja o diagrama estrutural do processo a seguir.



Fonte: MACEDO, 2016, 2019.

FIGURA 2- Esquema do processo de eletrólise.

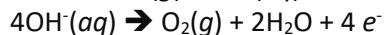
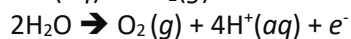
Considere agora a célula eletrolítica que aparece na Figura 3. Esta célula contém uma solução aquosa 1 mol/L de NaCl. Como existem muitas espécies presentes na célula, várias são as reações anódicas e catódicas possíveis (RUSSEL, 2000):



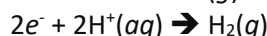
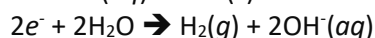
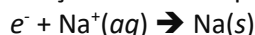
Fonte: RUSSEL, 2000.

FIGURA 3- Célula eletrolítica.

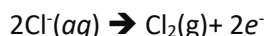
Possíveis reações anódicas (oxidação):



Reações catódicas possíveis (redução):

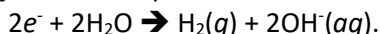


Verifica-se que no ânodo se produz gás cloro; assim, a reação do ânodo é (RUSSEL, 2000):



No cátodo, forma-se gás hidrogênio, assim sabemos que ou H^+ ou H_2O sofreu uma redução. A concentração de moléculas H_2O na solução aquosa de NaCl é muito maior que

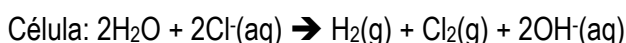
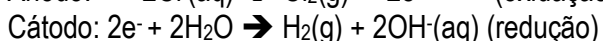
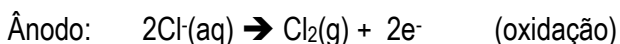
a dos íons H^+ (aproximadamente 560 milhões de vezes maior, como podemos calcular a partir do K_w), portanto a reação catódica pode ser escrita como:



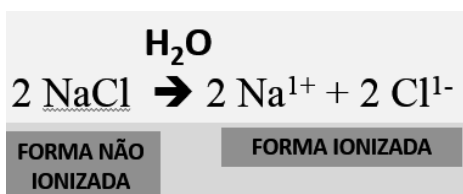
Mesmo que H^+ seja a espécie que está sendo reduzida, na realidade, a reação eletródica anterior representa melhor a transformação global, pois pode ser considerada como sendo a combinação de: $2e^- + 2H^+(aq) \rightarrow H_2(g)$.

Seguida pelo deslocamento do equilíbrio da água: $H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$

Conduzindo a soma dessas duas reações à reação eletródica global:



Logo, a primeira reação química que ocorre é a hidrólise do NaCl (Cloreto de sódio), que se dissocia nos íons Na^+ (cátion sódio) e Cl^- (ânion cloreto).



Nesse caso, além da dissociação iônica do NaCl, formando os íons Na^+ e Cl^- , existe também a reação de autoionização da água, conforme a equação a seguir:



Basicamente, podemos dizer que **o íon menos reativo será o que descarregará em cada eletrodo**. Existe uma tabela para eletrólise em meio aquoso que explica detalhadamente como verificar qual é o cátion ou o ânion menos reativo e determinar como ocorre a eletrólise.

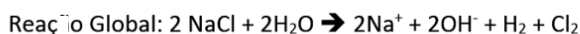
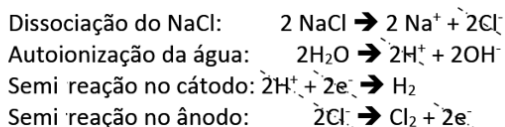
Entre o Na^+ e o H_3O^+ , o Na^+ é um metal alcalino, sendo mais reativo. Por isso, a água recebe os elétrons do cátodo.



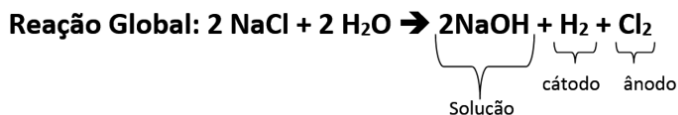
Agora, no caso dos ânions, o Cl^- é menos reativo que o OH^- e, por isso, sofre oxidação:



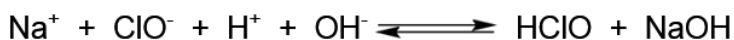
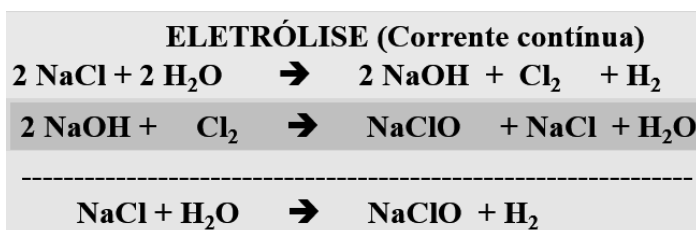
Veja a reação global dessa eletrólise:



Ou



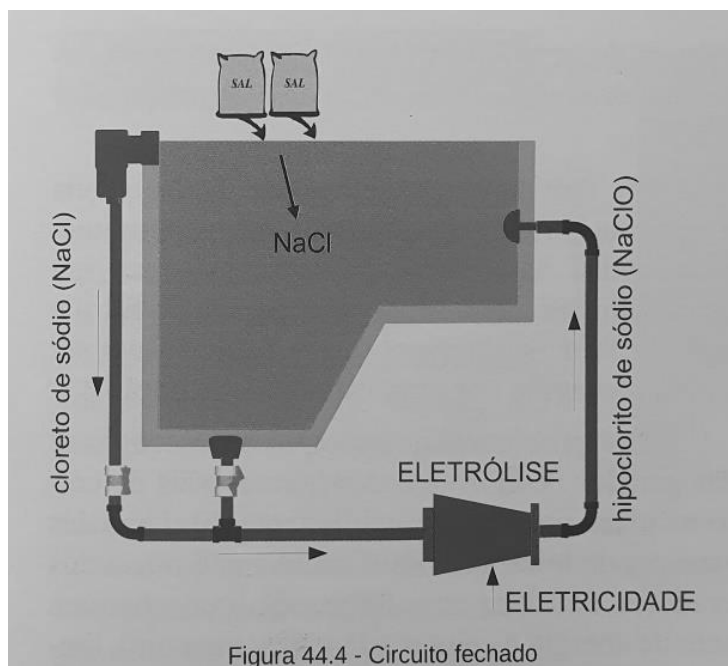
Após a hidrólise do NaCl (cloreto de sódio), a autoionização da água, a denominada água salgada é encaminhada para dentro da célula eletrolítica onde ocorre inicialmente a formação de cloro gás (Cl₂), esse cloro gás reage com o NaOH (hidróxido de sódio) levando a formação do NaClO (hipoclorito de sódio) que se decompõe HClO (ácido hipocloroso) e NaOH (hidróxido de sódio).



Existem dois tipos de eletrólise de água salgada, o **1º tipo a água da piscina é toda salgada** (Figura 4). Essa água salgada passa por dentro da célula eletrolítica, gerando o NaClO que por hidrólise leva à formação de HClO (ácido hipocloroso).

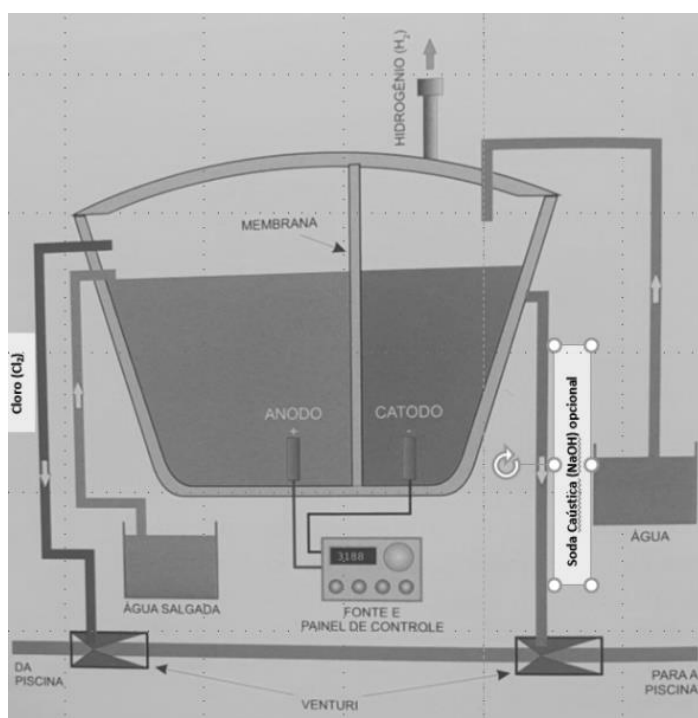
O **2º tipo é chamado de brine, uma salmoura (Brine)** (Figura 5) solução de alta concentração de cloreto de sódio em água que é preparada em tanque separado da piscina. A grande vantagem desse processo é a função de não ter sal na água da piscina, não necessitando sal na água da piscina, o nível de TDS – Total de Sólidos Dissolvidos é baixo.

O sistema “*brine*”, que possui uma membrana separando os eletrodos produz também soda cáustica (NaOH). Essa membrana de separação com certeza aumenta o custo do sistema, até no aspecto manutenção, logicamente é o menos utilizado.



Fonte: MAIERÁ, 2009, 2021.

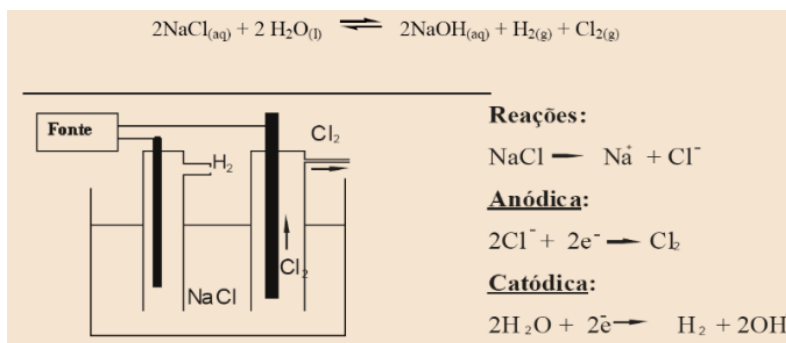
FIGURA 4 – Sistema que toda a água da piscina é salgada.



Fonte: MAIERÁ, 2009, 2021.

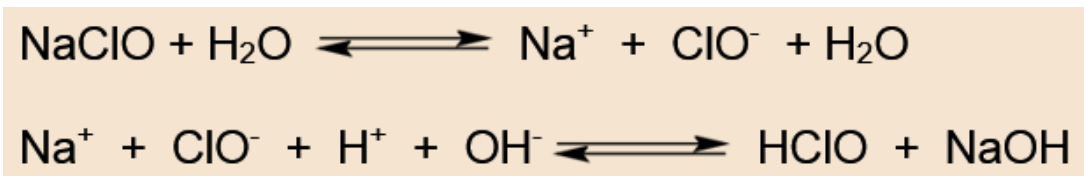
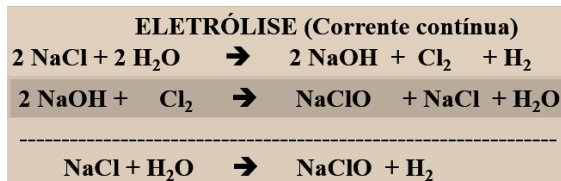
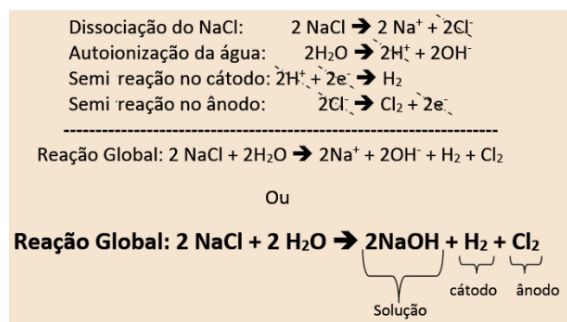
FIGURA 5 – Sistema brine (salmoura).

O gás cloro (Cl_2) industrialmente é preparado por vários métodos como, por exemplo, a eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, eletrólise de NaCl fundido. Na eletrólise das salmouras, o cloro é produzido no ânodo e o hidrogênio, juntamente com o **hidróxido de sódio** no cátodo, **conforme reação global abaixo** (LUCAS, 2006; CDC, 2012, 2014, 2016, 2018, 2023).



Representação da célula eletrolítica na eletrólise do NaCl .

Fonte: LUCAS, 2006.

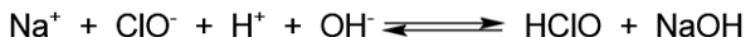


Existem três críticas ao sistema de eletrólise da água salgada, duas serão apresentadas a seguir. A terceira está vinculada a maior formação de subprodutos da desinfecção bromados, pois o sistema em função da utilização de cloreto de sódio, trás, como contaminante o brometo (Br^-), o que contribui para uma maior formação dos organoclorados bromados, essa questão não será tratada neste review em função da extensão do assunto.

II.1- O aumento do pH da água da piscina

As soluções aquosas após a eletrólise da água salgada sem nenhuma dúvida terá seu pH aumentado.

Esse aumento de pH é em função da hidrólise do NaClO que gera os íons OH⁻ (hidroxila) no meio aquoso.



A única forma de resolver essa questão é adicionar ao meio aquoso uma substância química com capacidade de reduzir o valor do pH.

II.2- O processo de corrosão de partes metálicas

A eletrólise tem como característica ser um processo de purificação de substâncias, por exemplo, um dos métodos eficazes e econômicos de se purificar metais é através da eletrólise.

Logicamente o NaClO produzido pela eletrólise tem característica química de maior pureza, que, o mesmo NaClO disponível na forma líquida, por exemplo, na forma de água sanitária. Logo, o NaClO produzido por eletrólise será um agente oxidante mais efetivo que as soluções líquidas disponíveis no mercado.

A pesquisa realizada no Brasil, por **DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017)**, na sua conclusão afirma que o NaClO obtido por eletrólise da água salgada é muito mais puro se comparado com a solução aquosa de hipoclorito de sódio. Os resultados obtidos mostraram que, com o emprego do derivado clorado obtido pelo processo de eletrólise **ocorreu uma redução das demandas de cloro da ordem de 18% na etapa de pré-oxidação** e de **30% na etapa de pós-cloração**, essa redução está vinculada ao maior poder de oxidação do produto do processo eletrolítico sobre a matéria orgânica.

Logo o NaClO gerado pela eletrólise é um agente oxidante mais forte e é mais instável se decompondo mais rapidamente.

Para resolver o problema da corrosão, na Europa já utilizam o sistema de **“proteção catódica com ânodo de sacrifício”**, que **resolve totalmente a questão da corrosão** e é muito simples de ser instalado (AZEVEDO, 2021). Na Europa indica a existência da 2a. geração desses equipamentos.

Se conecta o ânodo com um cabo terra para proteger as partes metálicas contra os efeitos da corrosão galvânica. O ânodo se sacrifica e corrói antes que qualquer outro elemento metálico que exista na piscina. O ânodo é trocado por outro novo uma vez que tenha sido consumido. É considerado um acessório indispensável para piscinas com eletrólise salina e piscinas de painéis de aço (BEHQSL, 2022). A seguir apresenta-se a imagem do ânodo de sacrifício e a sua instalação no circuito da água da piscina (Figura 6).



Fonte: BEHQLS, 2022.

FIGURA 5- Ânodo de sacrifício e instalação no circuito da água da piscina.



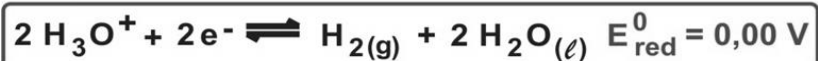
II.3- Proteção catódica por ânodo de sacrifício

A **proteção catódica** por ânodo de sacrifício é uma técnica utilizada para proteger uma determinado metal de um ataque químico (corrosão).

A **Proteção Catódica** é uma técnica usada para controlar a corrosão de uma superfície metálica, tornando-a o cátodo de uma *célula eletroquímica*. Um método simples de proteção conecta o metal a ser protegido a um "metal de sacrifício", como o ânodo. É um metal mais facilmente corrosível, com potencial de redução menor que do metal a ser protegido. O metal de sacrifício então é corroído no lugar do metal a ser protegido.

O valor do potencial de redução dos metais é apresentado em tabela a seguir.

$\text{Li}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	$E_{\text{red}}^0 = - 3,045 \text{ V}$
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	$E_{\text{red}}^0 = - 2,375 \text{ V}$
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	$E_{\text{red}}^0 = - 1,66 \text{ V}$
$\text{Mn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	$E_{\text{red}}^0 = - 1,18 \text{ V}$
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,76 \text{ V}$
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,74 \text{ V}$
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,44 \text{ V}$
$\text{Co}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,28 \text{ V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,24 \text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,13 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$E_{\text{red}}^0 = - 0,036 \text{ V}$



$\text{Cu}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,15 \text{ V}$
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,15 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,34 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,77 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,80 \text{ V}$
$\text{Hg}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	$E_{\text{red}}^0 = + 0,85 \text{ V}$
$\text{Au}^{3+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	$E_{\text{red}}^0 = + 1,41 \text{ V}$
$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	$E_{\text{red}}^0 = + 1,50 \text{ V}$
$\text{Co}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	$E_{\text{red}}^0 = + 1,84 \text{ V}$

TABELA DE
 POTENCIAIS-
 PADRÃO DE
 REDUÇÃO
 (1 atm e 25°C)

A seguir apresenta-se exemplos de escolha de metais de sacrifício em função do potencial de redução padrão.

EXEMPLO 1:

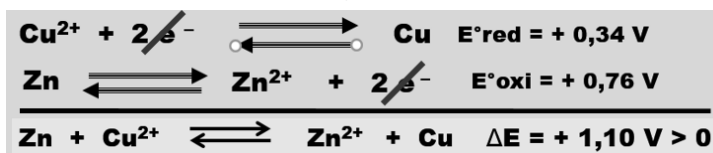
TENHO UMA TUBULAÇÃO DE COBRE QUE PASSA DENTRO DE UM RESERVATÓRIO DE ÁGUA, DESEJO PROTEGÊ-LA DA CORROSÃO, UTILIZANDO ANÉIS DE ZINCO. A TUBULAÇÃO FICARÁ PROTEGIDA? NÃO SOFRERÁ OXIDAÇÃO? O ZINCO NESSE CASO PODE SER CONSIDERADO O METAL DE SACRIFÍCIO?

PARTE DA TABELA DE POTENCIAL DE REDUÇÃO PADRÃO

Reação de Redução	Potencial Padrão (V)
$Mg^{2+} (aq) + 2e^- = Mg (s)$	-2,38
$Zn^{2+} (aq) + 2e^- = Zn (s)$	-0,76
$Fe^{2+} (aq) + 2e^- = Fe (s)$	-0,44
$Ni^{2+} (aq) + 2e^- = Ni (s)$	-0,26
$Sn^{2+} (aq) + 2e^- = Sn (s)$	-0,14
$2H^+ + 2e^- = H_2 (g)$	0,00
$Cu^{2+} (aq) + 2e^- = Cu (s)$	+0,34
$Au^{2+} (aq) + 3e^- = Au (s)$	+1,42

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	$E^{\circ}_{red} = + 0,34 V$
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	$E^{\circ}_{red} = - 0,76 V$

Com base na Tabela de Potencial Padrão de Redução, o cobre tem um MAIOR POTENCIAL normal de REDUÇÃO ele vai ganhar elétrons, SOFREDO REDUÇÃO, e o zinco vai perder elétrons, SOFREDO OXIDAÇÃO.



$\Delta E_{pilha} > 0$: reação espontânea

SE TENHO UMA TUBULAÇÃO DE COBRE (Cu°) E COLOCO JUNTO COM ZINCO (Zn°), A TUBULAÇÃO FICARÁ PROTEGIDA, NÃO SOFRERÁ OXIDAÇÃO, POIS O COBRE (Cu°) SOFRERÁ REDUÇÃO, ENQUANTO O ANEL DE ZINCO (Zn°) SOFRERÁ OXIDAÇÃO E PASSARÁ A FICAR DISSOLVIDO NO MEIO AQUOSO. NESSE CASO O ZINCO PODE SER CONSIDERADO UM ANODO DE SACRIFÍCIO.

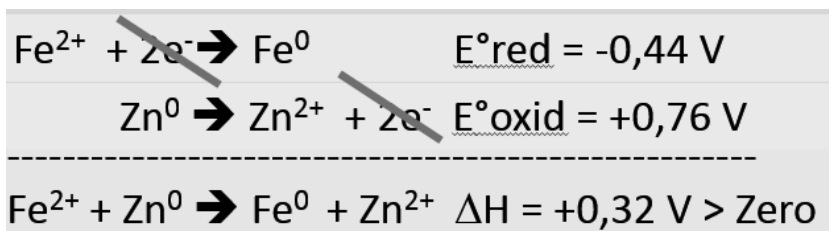
EXEMPLO 2:

TENHO UMA TUBULAÇÃO DE ZINCO (Zn⁰) QUE PASSA DENTRO DE UM RESERVATÓRIO DE ÁGUA, DESEJO PROTEGÊ-LA DA CORROSÃO, UTILIZANDO ANÉIS DE FERRO (Fe⁰). A TUBULAÇÃO FICARÁ PROTEGIDA? NÃO SOFRERÁ OXIDAÇÃO? O FERRO NESSE CASO PODE SER CONSIDERADO O METAL DE SACRIFÍCIO?

Reação de Redução	Potencial Padrão (V)
Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Mg (s)	-2,38
Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Zn (s)	-0,76
Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Fe (s)	-0,44
Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Ni (s)	-0,26
Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Sn (s)	-0,14
2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ (g)	0,00
Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ = Cu (s)	+0,34
Au ²⁺ (aq) + 3e ⁻ = Au (s)	+1,42

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^0 \quad E^{\circ}_{\text{red}} = -0,44 \text{ V}$
 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}^0 \quad E^{\circ}_{\text{red}} = -0,76 \text{ V}$

Com base na Tabela de Potencial Padrão de Redução, o FERRO tem um MAIOR POTENCIAL normal de REDUÇÃO ele vai ganhar elétrons, SOFRENDO REDUÇÃO, e o ZINCO vai perder elétrons, SOFRENDO OXIDAÇÃO.



$\Delta E_{\text{pilha}} > 0$: reação espontânea

SE TENHO UMA TUBULAÇÃO DE ZINCO (Zn⁰) E COLOCO JUNTO COM O FERRO (Fe⁰), A TUBULAÇÃO DE ZINCO NÃO SERÁ PROTEGIDA (SOFRE OXIDAÇÃO) E NA FORMA Zn²⁺ VAI SER TRANSFERIDO PARA MEIO AQUOSO. NESSE CASO O FERRO NÃO PODE SER CONSIDERADO UM ANODO DE SACRIFÍCIO, POIS DEVERIA SOFRER OXIDAÇÃO E ESTÁ SOFRENDO REDUÇÃO.

A proteção por anodos de sacrifício consiste em conectar a estrutura a um metal denominado “menos nobre” que se comportará como ânodo, a estrutura sendo catodo, segundo o mesmo princípio descrito para a corrosão galvânica.

Na proteção por ânodos de sacrifício, o potencial adequado é alcançado devido ao contato elétrico entre o metal a proteger e um outro metal de potencial de corrosão inferior no meio onde estarão colocados.

Os metais mais comuns para constituírem os chamados ânodos de sacrifício são: zinco, ligas de magnésio e ligas de alumínio.

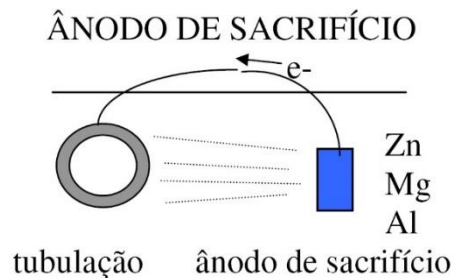
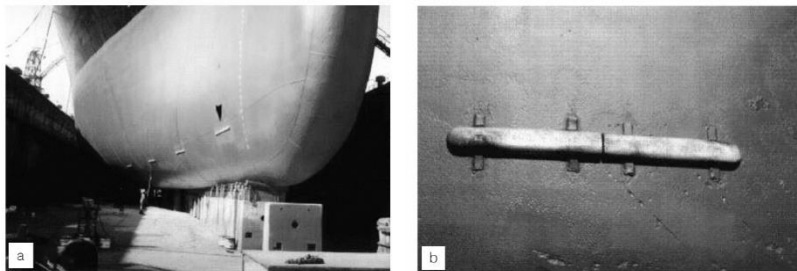


FIGURA 6- Esquema de proteção catódica com ânodo de sacrifício.



Fonte: MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2004.

FIGURA 7- Proteção catódica por ânodo de zinco em casco de navio.

III- Publicação de artigo que propõe alterar conhecimentos pacificados há décadas respaldados por referências bibliográficas científicas sem vínculo comercial

O Artigo é “*Comparison of commercial disinfectants and an in loco-produced solution: free residual chlorine decay in human supply Waters*” (SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES, 2021) (Water Supply Vol 00 N° 0, 1 doi: 10.2166/ws.2021.443), ressaltando que a publicação de referência está no formato “**Uncorrected Proof**” (Prova não corrigida) no site da “IWA PUBLISHING”, disponível em:

<https://iwaponline.com/ws/article/doi/10.2166/ws.2021.443/86034/Comparison-of-commercial-disinfectants-and-an-in>

O estudo SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021) investigou o processo de degradação da concentração de FRC (Free Residual Chlorine) (CRL – Cloro Residual Livre) em água destinada ao abastecimento humano. A decadência de CRL foi avaliada em testes em escala de bancada, utilizando hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dicloroisocianurato de sódio (cloro orgânico) como desinfetante agentes, e **uma solução desinfetante alternativa (ADS)** produzida *in loco*, com propriedades oxidantes e desinfetantes, que está sendo utilizada na indústria brasileira de saneamento.

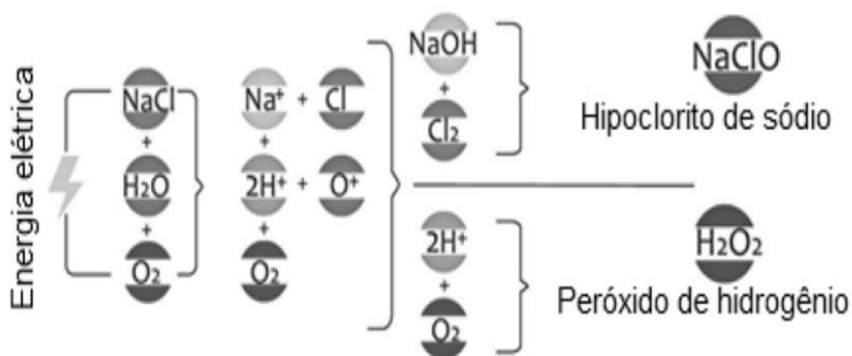
Inicialmente chama atenção para um artigo publicado **no final de 2021**, a referência de que no Brasil, os procedimentos de controle e vigilância dos padrões de qualidade e potabilidade da água para consumo humano foram revistos e estabelecidos na Portaria de Consolidação nº 5, Anexo XX, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (Brasil 2017), mas, desde maio de 2021 a **Portaria GM/MS Nº 888 (04/05/2021)** (BRASIL, 2021) alterou o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. O texto foi recebido para publicação em **11 de agosto de 2021** e **a legislação** foi publicada em **04 de maio de 2021**.

Uma tecnologia comprovada disponível no mercado brasileiro é o gerador de hipoclorito de sódio *in loco*, que utiliza água, sal (cloreto de sódio) e eletricidade como insumos. A produção deste agente desinfetante inclui a eletrólise do cloreto de sódio presente em salmoura preparada na concentração de 3%, que logo após é submetida a uma corrente contínua em uma célula eletrolítica contendo ânodo e cátodo [PACHECO, GARCIA, NEVES, et al. (2018) apud SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES, 2021]. O resultado da reação eletrolítica do cloreto de sódio é uma solução que contém íon hipoclorito, ácido hipocloroso, outras espécies de cloro e **traços de outros agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila e radicais livres de oxigênio não identificados com precisão** [REIFF (1988) apud OLIVEIRA, 2009]. A solução pode ser produzida continuamente, dosada diretamente em água ou em lote [OLIVEIRA (2009) apud GARCIA (2018) apud SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES, 2021].

Na verdade a denominada “**Solução desinfetante alternativa (ADS) produzida in loco**” citada por SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021), **como uma novidade**, é obtenção de uma solução com potencial desinfetante que é produzida a partir do processo de eletrólise em meio aquoso de cloreto de sódio (sal comum não iodado). Em resumo, é processo citado **em referência de 1996, há 25 anos passados**, na

publicação “La Calidad del agua potable en América Latina” da ILSI Argentina, Organización Panamericana de la Salud e Organización Mundial de la Salud (WITT, REIFF, 1996).

Segundo SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021), ressalta novamente, que o reator produz *in loco* uma solução que contém **hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio**, com potencial oxidante maior do que o hipoclorito de sódio comercial. Indica a Figura 8 para ilustrar de forma esquemática o processo de produção e suas respectivas espécies químicas.



Fonte: Adaptado DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017) apud SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES, 2021.

FIGURA 8- Esquema do processo de produção e suas respectivas espécies químicas.

A publicação de DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017) apresenta na mesma Figura 8 a percentagem (m/m) para as concentrações de NaClO (0,65% m/m) e H₂O₂ (0,45% m/m), mas, **são valores propostos e teóricos e não determinados**, pois, no item “**MATERIAIS E MÉTODOS**” não indica sequer a metodologia analítica para a dosagem de H₂O₂ e logicamente nos “**RESULTADOS E DISCUSSÕES**” não existe indicação das concentrações de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), avaliadas na pesquisa.

Veja a transcrição “*ipsis litteris*” de partes da publicação original WITT, REIFF (1996):

Aunque todavia no se han determinado las proporciones exactas de las diferentes especies oxidantes generadas por equipos de MOGOD, cada especie es un poderoso oxidante. El radical oxihidrido, el oxígeno atómico, el radical perhidroxilo, el ozono, el peróxido de hidrógeno, el ácido hipocloroso y el cloro se encuentran entre los oxidantes que, conforme a lo notificado, producen los diversos aparatos MOGOD. Los primeros cuatro, que tienen una vida muy corta, comprenden todos juntos solo una parte pequeña, aunque eficaz, de los oxidantes y deben agruparse en conjunto como oxidantes de vida corta [PENDERGRASS et al., (1987) apud WITT, REIFF, 1996] porque, para todos los efectos prácticos, no se pueden diferenciar.

Si bien el peróxido de hidrógeno y el radical perhidroxilo no son desinfectantes eficaces en el agua, reaccionan de preferencia con muchas sustancias en el agua, que si no fuera por ellos reduciriam la disponibilidad de los desinfectantes más eficaces. Entre las especies de cloro están el ión hipoclorito, el ácido hipocloroso y vestígios de bióxido de cloro. La presencia de peróxido de hidrógeno se puede explicar por el hecho de que el oxígeno nascente em presencia de iones de hidrógeno naciente em general se combina para formar peróxido de hidrógeno [LATIMER (1952) apud WITT, REIFF, 1996].

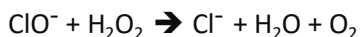
Fica claro, na transcrição de partes da publicação original, que, não se determinou as concentrações de diferentes espécies oxidantes geradas pelos equipamentos MOGOD. Nota-se claramente a afirmação de que o peróxido de hidrogênio gerado **não será um desinfetante eficaz** em água, **essa conclusão será discutida novamente em item a seguir com publicações atuais.**

Não existem dúvidas que na eletrogeração de cloro *in situ*, dependendo da constituição química dos eletrodos, existe a formação de outras espécies oxidantes como O₃ (ozônio), O^{*} (oxigênio atômico), OH^{*} (radical hidroxil), H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) que são gerados pela eletrólise da água salgada na superfície do ânodo (LIMA, CARVALHO, LIMA, TONHOLO, ZANTA, 2018). **Sem nenhuma dúvida essas espécies contribuem no processo de oxidação**, mas, em função da concentração, **em níveis de traços** (OLIVEIRA, 2009), não conseguiriam alterar a característica química de estabilidade do HClO gerado pelo NaClO proveniente da eletrólise da água salgada. Ressalta-se que, **não se determina a concentração de H₂O₂** para poder afirmar que sua ação é maior que as outras espécies oxidantes.

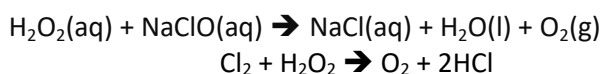
A comprovação da presença em níveis de traços de peróxido de hidrogênio é muito simples, basta avaliar **que existe a reação química entre o CRL (Cloro Residual Livre – HClO/ ClO⁻) na forma do ión hipoclorito com o peróxido de hidrogênio**. O peróxido de hidrogênio pode reagir com as suas formas livres (HOCl e ClO⁻, respectivamente) a pH>7 (MATTOS, SHIRAIISHI, BRAZ, FERNANDES, 2003).

Em resumo, **se existir peróxido de hidrogênio em níveis considerados altos o CRL produzido pelo NaClO gerado pela eletrólise será consumido** e a eletrólise da água salgada perde a sua principal função que é a geração de CRL (HClO/ClO⁻) e se torna economicamente inviável.

O uso do peróxido de hidrogênio **é incompatível com os derivados clorados no processo de desinfecção de águas de piscinas**, a H₂O₂ reage com o ión hipoclorito (REZENDE, LOPES, RODRIGUES, GUTZ, 2008).



A água sanitária, que tem como princípio ativo o hipoclorito de sódio, pode reagir violentamente com peróxido de hidrogênio para produzir gás oxigênio O₂ (MARTINS, 2013; MATTOS, SHIRAIISHI, BRAZ, FERNANDES, 2003), veja as equações a seguir.



Um exemplo clássico de consumo do CRL pelo peróxido de hidrogênio é a água verde nas piscinas do Parque Aquático Maria Lenk, que deixou alguns atletas com olhos ardendo e foi alvo de muitas críticas. Foi resultado da adição não planejada de peróxido

de hidrogênio na água da piscina, conforme informou o comitê organizador Rio 2016. Uma empresa terceirizada despejou 80 litros de peróxido de hidrogênio nas piscinas de polo aquático e saltos ornamentais no dia 06/08/2016 (sábado), mas os organizadores disseram que só perceberam isso na terça-feira (09/08/2016), quando a água da piscina de saltos ficou verde durante a final feminina da plataforma de 10 metros (EXTRA.GLOBO, 2016).

Segundo informações do comitê organizador, a adição de peróxido de hidrogênio neutralizou o cloro e fez com que algas florescessem, deixando a água verde. As piscinas verdes se tornaram uma grande dor de cabeça da organização e motivo de piadas sobre o “pântano” pelos espectadores no local e pelas pessoas que acompanhavam na televisão. Alguns jogadores de polo reclamaram de ardência nos olhos (EXTRA.GLOBO, 2016).

A piscina de saltos ornamentais tem dimensões de 50 x 30 x 5/3,80 m, considerando a profundidade máxima como referência, o volume total de água é 7.500 m³. Logo, os 80 litros de H₂O₂ foram diluídos em 7.500.000 de litros de água e equivalem a uma concentração de peróxido de hidrogênio por litro de água.

Apenas como informação e considerando que utilizaram um peróxido de hidrogênio 50%, teremos um solução de H₂O₂ com concentração de 500.000 mg/L.

$$\begin{array}{rcl} 500.000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 & - & 1 \text{ L da solução} \\ X & - & 80 \text{ L da solução} \end{array} \quad X = 40.000.000 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

Logo, foram adicionados na água da piscina 40.000.0000 mg de H₂O₂, o que corresponde a uma massa de peróxido de hidrogênio por litro de água.

$$\frac{40.000.0000 \text{ mg de H}_2\text{O}_2}{7.500.000 \text{ L}} = 5,33333 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L} = 5,333 \text{ ppm de H}_2\text{O}_2$$

Uma concentração de peróxido de hidrogênio suficiente para reagir como íon hipoclorito, eliminando todo o cloro residual livre reduziu o pH da água da piscina provocando um aumento de CO₂ no meio aquoso. Como não ocorria a oxidação da matéria orgânica em função dos agentes oxidantes terem reagido entre si, sendo assim completamente consumidos, ocorreu um aumento da quantidade de matéria orgânica disponível no meio aquoso, o que facilitou o crescimento de algas tornando a piscina verde. Em função do grande volume de água da piscina de saltos ornamentais, foram necessários de 3-4 dias para a água ficar totalmente verde.

Entende o autor do Review, que, **sequer teria interesse de ser indicada a presença de peróxido de hidrogênio**. Nesse caso, fica claro, a indicação da presença do peróxido de hidrogênio é simplesmente, para os que desconhecem a história do sistema de eletrólise e/ou leigos, **para dar a ideia de um processo diferente e talvez inovador**. A publicação de DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017), na opinião do autor do review, parece ser a divulgação de uma marca pois existem **20 citações da marca de equipamento** nas 9 (nove) páginas de conteúdo da publicação, não vejo nenhum problema ou questão de ética fazer propaganda.

É importante ressaltar que na pesquisa de DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017), **não existe afirmação com relação a manutenção de residual de CRL**

maior no processo de eletrólise da água salgada se comparado com a utilização de NaClO comercial, utilizado na pesquisa. Cita-se que é formado o peróxido de hidrogênio na produção, de sorte que a solução final resulta em um oxidante mais poderoso que a solução de hipoclorito de sódio comercial, comumente adquirida de fornecedores no Brasil (DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA, 2017). Novamente, **não se determina a concentração de H₂O₂** para se afirmar que sua ação é maior que as outras espécies oxidantes.

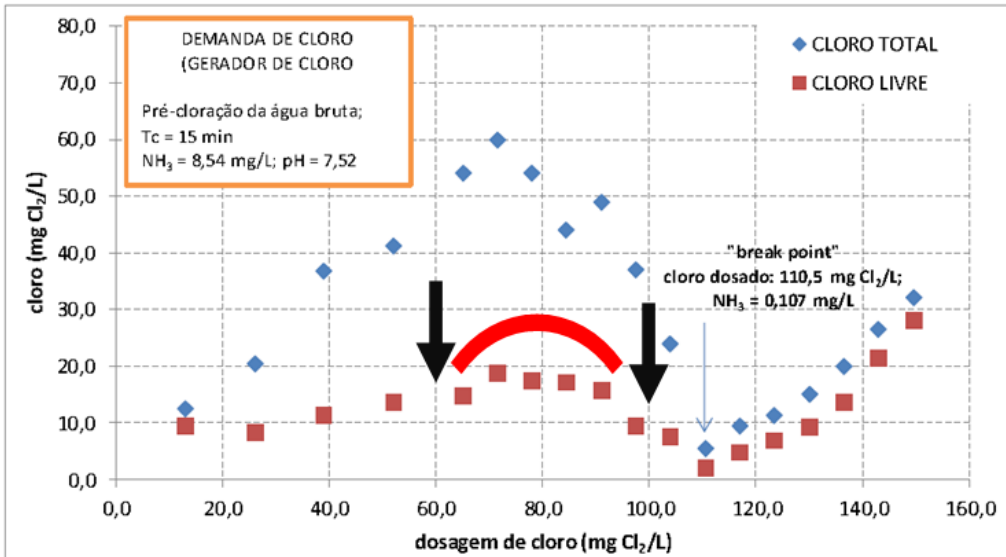
Novamente, ressalta que, **se existir peróxido de hidrogênio em níveis considerados altos o CRL produzido pelo NaClO gerado pela eletrólise será consumido** e a eletrólise da água salgada perde a sua principal função que é a geração de CRL (HClO/ClO⁻) e se torna economicamente inviável.

Outro fator não levado em consideração pelos autores é que o **NaClO produzido pela eletrólise da água salgada** tem característica química de maior pureza, se comparado com o **NaClO disponível na forma líquida**, o que também contribui para ser um melhor oxidante.

Com relação a referência DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017), cabe ainda apresentar os gráficos, referentes a consumo de CRL na pré e pós-cloração. No texto da publicação as Figura 2 e 3, envolvem resultados da pré-cloração. O primeiro gráfico apresenta os resultados do ensaio de demanda de cloro, **com o cloro obtido na eletrólise da água salgada, na etapa de pré-cloração da água bruta** - Curvas de cloro total e de cloro livre. O segundo gráfico apresenta os resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) **na etapa de pré-cloração da água bruta** - Curvas de cloro total e de cloro livre.

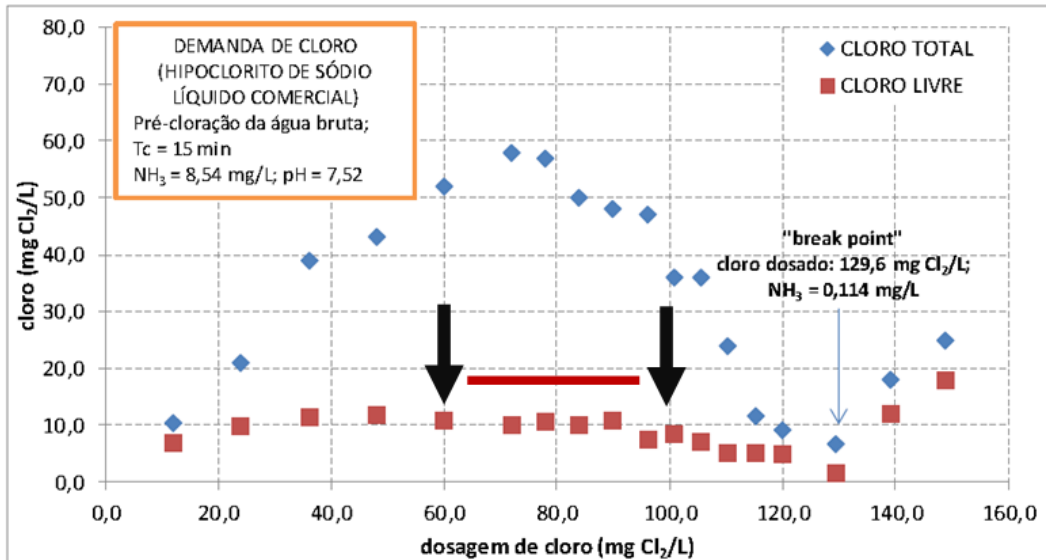
Deve ser ressaltado que as condições indicadas na publicação são as mesmas, nas Figuras 2 e 3 as diferenças encontradas são o valor da concentração para alcançar o break-point, para o cloro gerado o valor é 110,5 mg Cl₂/L o teor de amônia é 0,107 mg/L. Para o hipoclorito comercial o valor é 129,6 mg Cl₂/L o teor de amônia é 0,114 mg/L.

Avaliando-se os gráficos que envolvem a “pré-cloração”, nota-se que para o NaClO proveniente do gerador de cloro, após o break-point foram realizadas **6 (seis) amostragens com as respectivas dosagens de CRL**, enquanto para o NaClO líquido comercial foram avaliadas **somente 2 (duas) dosagens**, o que é um fator que dificulta qualquer comparação. Outra informação importante é que, **a dosagem de NaClO de 60 mg Cl₂/L até 100 mg Cl₂/L**, o consumo de NaClO líquido comercial **é menor que o consumo** do NaClO produzido pelo gerador de cloro.



Fonte: Adaptado DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA, 2017.

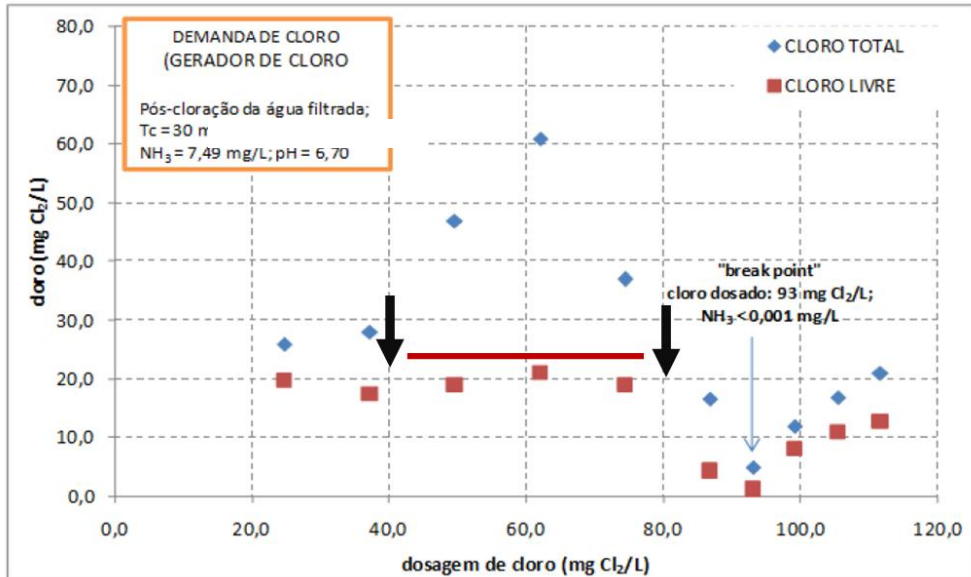
Figura 2: Resultados do ensaio de demanda de cloro (cloro do gerador ██████████) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre.



Fonte: Adaptado DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA, 2017.

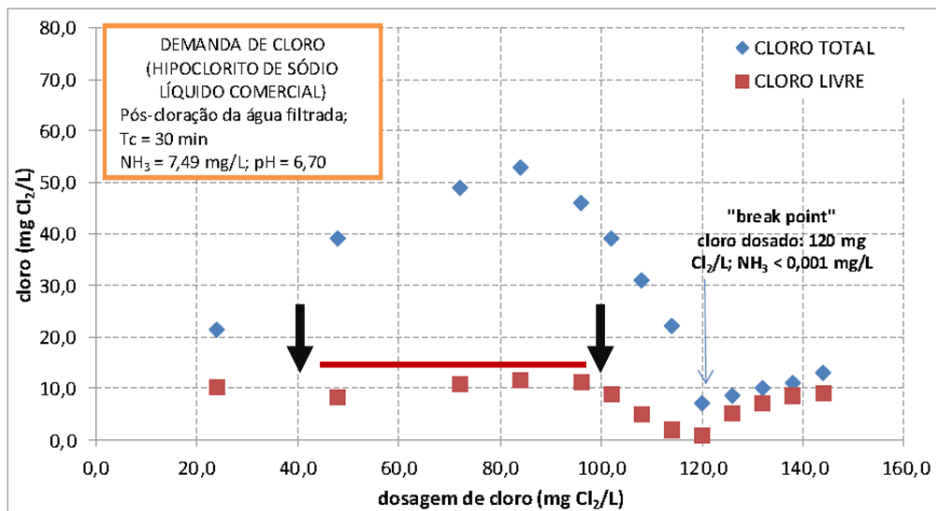
Figura 3: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pré-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre.

Nos gráficos relativos a pós-cloração (Figuras 6 e 8) (a seguir) o consumo de NaClO líquido comercial se manteve menor que o consumo do NaClO produzido pelo gerador de cloro, na faixa de 40 a 80-100 mg Cl₂/L, nesse caso, aparece um consumo $\cong 50\%$ menor.



Fonte: Adaptado DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA, 2017.

Figura 6: Resultados do ensaio de demanda de cloro (cloro do gerador [redacted]) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre.



Fonte: Adaptado DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA, 2017.

Figura 8: Resultados do ensaio de demanda de cloro (Hipoclorito de Sódio líquido comercial) na etapa de pós-cloração da água bruta - Curvas de cloro total e de cloro livre.

Na pesquisa de SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021) é apresentada a Figura 5 que corresponde a queda do chamado FRC (Free Residual Chlorine) (CRL – Cloro Residual Livre) em função do tempo (minutos).

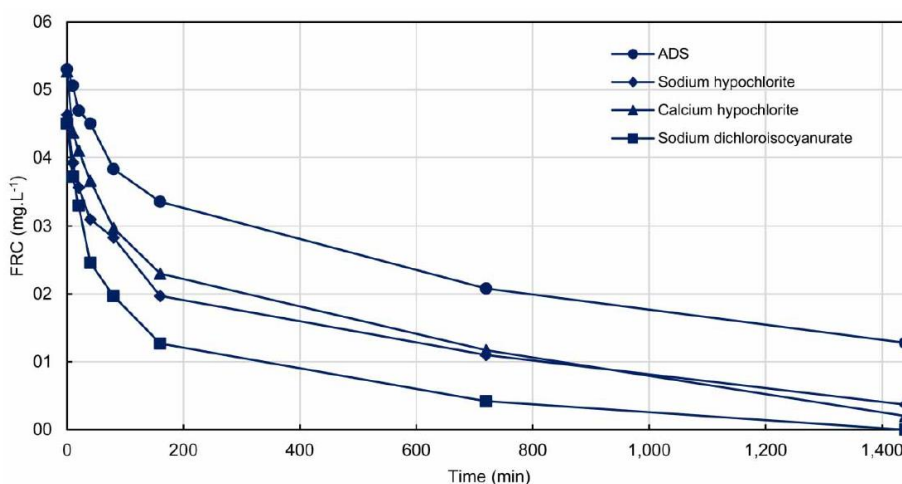


Figure 5 | FRC decay in the volume of water for different disinfectants.

Fonte: SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021)

Na avaliação da Figura 5, da publicação de SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021), nota-se um resultado para a **“Solução desinfetante alternativa (ADS) produzida in loco”** cujo residual é mais duradouro que o CRL gerado pelo **dicloroisocianurato de sódio (derivado clorado orgânico)** e as indicações na Figura 5 e no texto contrariam os resultados de pesquisas, pelo menos, dos últimos 25 anos, de profissionais, forma de publicação e épocas **diferentes**.

Regarding the FRC decay rate in the water volume, for the parallel first-order model, it can be observed that the values of the kinetic constants of reaction speed (k_1 and k_2) were lower for ADS. That is, for this disinfectant agent the concentration of FRC decays more slowly, leaving a greater residual over time and, consequently, making the water safer for consumption by users of the supply system.

*Com relação à taxa de decaimento da CRF no volume de água, para o modelo paralelo de primeira ordem, pode-se observar que os valores das constantes cinéticas da velocidade de reação (k_1 e k_2) foram menores **para ADS. Ou seja, para este agente desinfetante a concentração de A FRC decai mais lentamente, deixando um resíduo maior ao longo do tempo e, conseqüentemente, tornando a água mais segura para consumo por usuários do sistema de abastecimento. (grifo nosso)***

This fact can be attributed to the characteristics of the chemical species that make up the ADS solution: hydrogen peroxide, which has a great oxidative power capable of oxidizing substances present in water, and sodium hypochlorite, which is responsible for maintaining FRC for longer in the water mass.

*Este fato pode ser atribuído às características das espécies químicas que compõem a solução ADS: **peróxido de hidrogênio, que possui grande poder oxidativo capaz de oxidar substâncias presentes na água, e o hipoclorito de sódio, que é responsável por manter a CRF por mais tempo na massa d'água.** (grifo nosso)*

Como já citado, o **NaClO produzido pela eletrólise da água salgada** tem característica química de maior pureza, se comparado com o **NaClO disponível na forma líquida**, o que também contribui para ser um melhor oxidante, alternativa não citada pelos autores da publicação.

A seguir será apresentado referências bibliográficas **que contrariam frontalmente o resultado apresentado na Figura 5** e as indicações que constam no texto da publicação de SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021).

Inicialmente é importante repetir que o **NaClO (hipoclorito de sódio) gerado pelo processo de eletrólise da água salgada** não apresenta com relação às suas propriedades/características químicas **NENHUMA DIFERENÇA** NaClO (hipoclorito de sódio) líquido disponível no mercado e que constitui o princípio ativo do produto denominado “água sanitária” e logicamente, o **HClO (ácido hipocloroso)**, resultado da hidrólise, é a mesma substância química, com as mesmas características para os dois processos.

Os autores esqueceram de um detalhe, não levaram em consideração que, **se existir peróxido de hidrogênio em níveis considerados altos**, capaz de alterar a característica química da hidrólise do NaClO e sua ação contra a matéria orgânica, **o CRL produzido pelo NaClO gerado pela eletrólise será consumido pela reação com o H₂O₂** e a eletrólise da água salgada perde a sua principal função que é a geração de CRL (HClO/ClO⁻) e se torna economicamente inviável.

III.1- A estabilidade do Dicloroisocianurato de Sódio

Será apresentado a seguir **algumas** pesquisas **de épocas, forma de publicação, pesquisadores diferentes**, cujos resultados não deixam dúvida da maior estabilidade dos derivados clorados orgânicos, em especial o dicloroisocianurato de sódio, quando comparado com os derivados clorados inorgânicos.

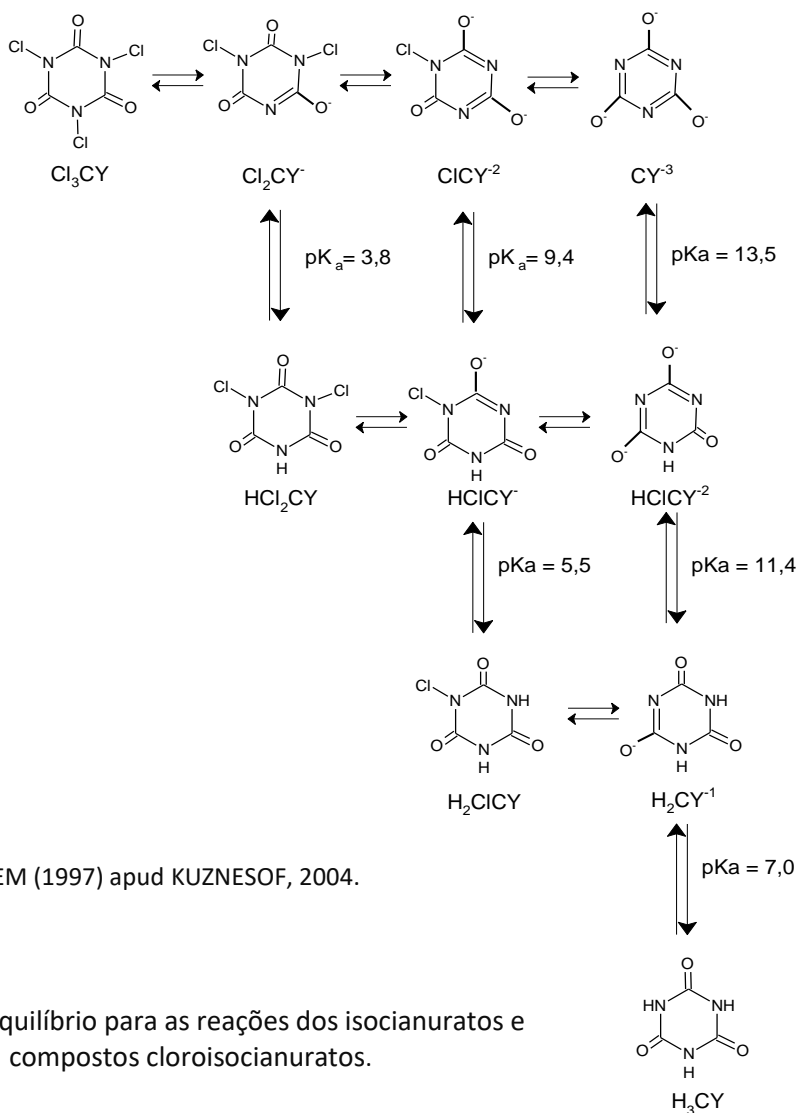
Uma das principais diferenças entre os derivados clorados orgânicos e inorgânicos **está na estabilidade**.

A estabilidade das estruturas dos cianuratos clorados é função de que essas moléculas possuem isomeria. A isomeria é um fenômeno que ocorre quando duas ou mais substâncias diferentes possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes propriedades e fórmulas estruturais. Afirma-se que essas substâncias são isômeras entre si. A palavra “isômero” foi criada pelo cientista Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) e vem do

grego *isos*, que significa “igual” ou “mesmo” e *meros*, que é “parte”; significando, portanto, “partes iguais” (MACEDO, 2019).

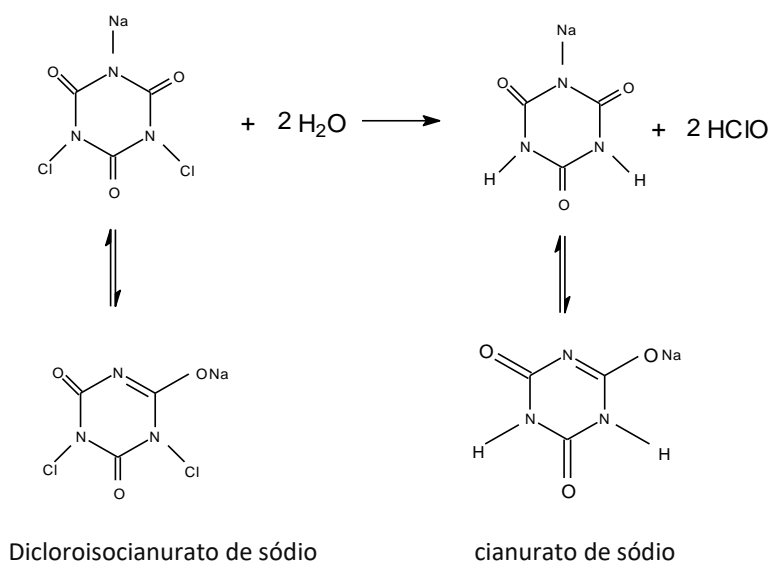
As moléculas do cianuratos clorados possuem a isomeria denominada de tautomeria, que é o caso particular de isomeria funcional. Essa isomeria é um caso especial da isomeria plana, onde os isômeros pertencem às funções químicas diferentes e estabelecem um equilíbrio químico dinâmico. Os casos mais comuns ocorrem entre: aldeído e enol, cetona e enol (MACEDO, 2019).

A estabilidade dos derivados clorados orgânicos, dentre eles o dicloroisocianurato de sódio é função da existência de tautomeria na estrutura química e as possíveis estruturas que assumem os derivados clorados foram apresentadas em 1997, já passados 25 anos (Figura 9). A hidrólise do dicloroisocianurato de sódio é apresentada na Figura 10.



Fonte: OXYCHEM (1997) apud KUZNESOF, 2004.

FIGURA 9- Equilíbrio para as reações dos isocianuratos e compostos cloroisocianuratos.

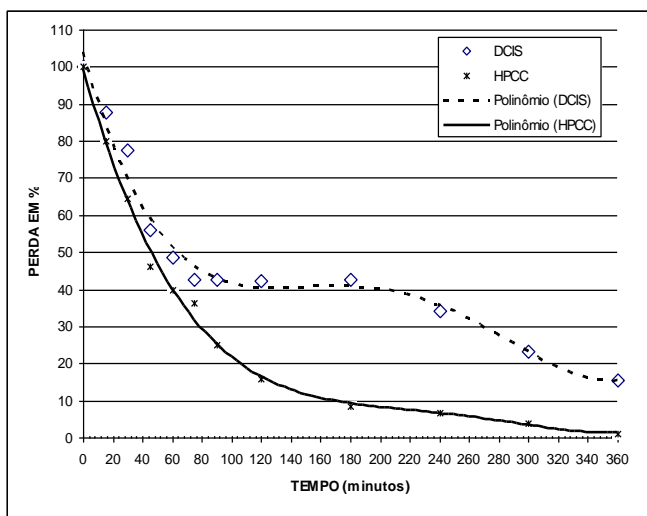


Fonte: CLEARON, 1997; MACEDO, 1997, 2007, 2016, 2019.

FIGURA 10- Reação de hidrólise do dicloroisocianurato de sódio.

Com relação à hidrólise dos clorados orgânicos (dicloroisocianurato de sódio e ácido tricloroisocianúrico), como já citado, deve-se enfatizar que a representação por duas estruturas se deve ao fato de que na produção, 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). A opção de utilizar o nome dicloroisocianurato de sódio é função de que no Brasil todas as empresas apresentam nos seus documentos técnicos a estrutura química na forma em que o sódio está ligado ao nitrogênio (MACEDO, 1997, 2007, 2016, 2019).

A pesquisa realizada pela SAMA – Saneamento Básico do Município de Mauá, por FERRARI (2001), denominada “*ensaio de estabilidade*” - compara o **dicloroisocianurato de sódio** (DCIS) com o **hipoclorito de cálcio** (HPCC). O teste deixou um pedaço de tubo retirado da rede (aço com D = 75 mm que apresentava incrustações) em um becker com água onde foi colocado 5 ppm do produto clorado. A cada período de tempo (15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos), retirava-se uma alíquota de 10 mL e dosou-se o teor de cloro residual livre, a cada tempo. Em seguida calculou-se a perda, expressa em percentagem de cloro, cujos resultados são apresentados na Figura 11.



Fonte: FERRARI, 2001.

FIGURA 11- Gráfico comparativo do hipoclorito de cálcio (HPCC) versus dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

Conclusões da pesquisa realizada no Laboratório SAMA (FERRARI, 2001):

- DCIS apresenta maior estabilidade, tendo menor perda em relação ao hipoclorito de cálcio.
- DCIS terá comportamento mais estável nas redes de água.
- DCIS apresenta soluções de trabalho que não alteram o pH como o HPCC (soluções alcalinas). O DCIS possui uma vantagem em termos de poder de desinfecção em relação ao HPCC, pois quanto menor o pH maior será o teor de HClO em relação ao ClO⁻.
- Como ponto de partida e referência, a dosagem de DCIS que deve-se utilizar é de 50% da dosagem de HPCC.
- A preparação da solução de DCIS para dosagem na rede, é mais rápida. O produto é solúvel e não há formação de resíduos.
- Na preparação da solução de hipoclorito de cálcio é necessário fazer uma limpeza e drenagem do resíduo que sobra no tanque a cada mês.

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

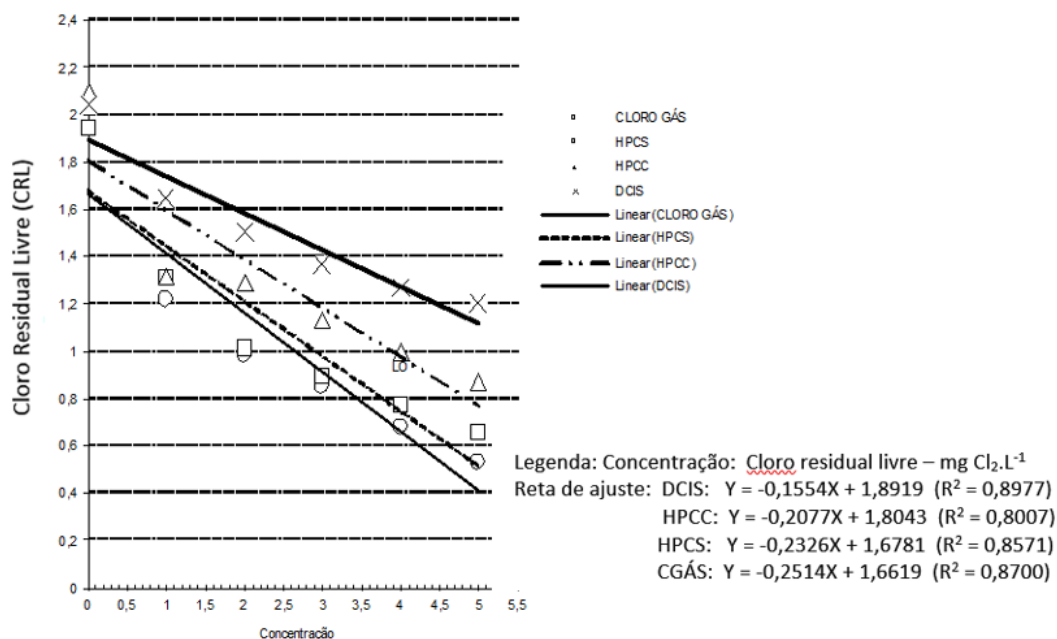
Com base nos dados do Quadro 1, traçaram-se os gráficos da “Concentração de CRL” versus “Tempo” (Figura 12), depois de plotados os dados, determinou-se reta de ajuste para cada derivado clorado. Com base nas equações das retas de ajuste, se calcula

o tempo em que se alcança 0 (zero) ppm de CRL para cada derivado clorado. No tempo de 6,6 horas para o cloro gás, de 7 horas para o hipoclorito de sódio (HPCS), 8 horas para o hipoclorito de cálcio (HPCC) e de 12 horas para o dicloroisocianurato de sódio (DCIS), se alcança o menor nível de CRL. Os resultados mostram que o derivado clorado orgânico é mais estável, inclusive sua reta de ajuste possui um melhor coeficiente de correlação (R^2).

QUADRO 1- Avaliação da estabilidade de dois derivados clorados de origem inorgânica (cloro gás, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio) e de origem orgânica (dicloroisocianurato de sódio).

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

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



Fonte: Adaptado de MACÊDO, 2003, 2004; 2016, 2019.

FIGURA 12- Gráfico representativo da concentração de cloro residual livre (CRL) em função do tempo, para cloro gás, hipoclorito de sódio (HPCS), hipoclorito de cálcio (HPCC) e dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

A publicação de CHOI, BYUN, JANG, KIM, CHOI (2022) com o título “*Comparison of disinfectants for drinking water: chlorine gas vs. on-site generated chlorine*” confirma exatamente uma das conclusões da pesquisa de TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002). Ressalta que, o CRL vinculado ao cloro gás (Cl_2) se comparado com o proveniente do NaClO gerado pelo processo de eletrólise da água salgada, o CRL proveniente do NaClO gerado pela eletrólise da água salgada é mais estável.

Na publicação de CHOI, BYUN, JANG, KIM, CHOI (2022) a sigla **OSG chlorine** (**On-Site Generated chlorine**) tem o mesmo significado que a eletrólise da água salgada para geração de cloro. As siglas **FAC** (**Free Available Chlorine**) corresponde ao CRL (Cloro Residual Livre) e **DBPs** (**Disinfection By-Products**) corresponde aos subprodutos da desinfecção, como os THMs (trihalometanos).

OSG chlorine with more hypochlorite ion (OCl^-) at higher pH was less effective in the inactivation of suspended bacteria and TOC removal but remained in the distribution system longer and controlled biofilm formation more effectively than chlorine gas. The DBPs formation by OSG chlorine was not significantly different from that by chlorine gas except for the reduction of Haloacetonitriles. Hypochlorous acid (HOCl) was more volatile than OCl^- , indicating the lower volatility of FAC in the OSG chlorine-treated water. Two types of OSG systems, “Mixed oxidants” and OSG hypochlorite, did not show any significant difference in disinfection, DBPs formation, and chlorine decay rate.

Cloro OSG com mais íon hipoclorito (OCl^-) em pH mais alto foi menos eficaz na inativação de bactérias suspensas e remoção de TOC, mas permaneceu no sistema de distribuição mais tempo e controlando a formação de biofilme de forma mais eficaz do que o gás cloro. A formação de DBPs pela “OSG o cloro” não foi significativamente diferente do cloro gás, exceto pela redução de haloacetônitrilas. Ácido Hipocloroso (HOCl) foi mais volátil do que OCl^- , indicando a menor volatilidade do FAC na água tratada com cloro OSG. Dois tipos dos sistemas OSG, “oxidantes mistos” e hipoclorito OSG, não mostraram diferença significativa na desinfecção, formação de DBPs, e taxa de decaimento do cloro.

Na avaliação da Figura 12, nota-se que o NaClO é somente **mais estável** que o cloro gás com base nos dados da pesquisa de TROLLI, IDE NOBOYOSHI, PALHANO, MATTA (2002).

Quando o NaClO entra em contato com qualquer meio aquoso, ele libera totalmente o HClO, no início, atingindo altas concentrações, e com o tempo, decaindo a zero, pois o HClO é muito volátil, sendo perdido para atmosfera em um curto espaço de tempo (FERNANDES, COUTINHO, 2008).

A maior instabilidade do NaClO se comparada com a o dicloroisocianurato de sódio é comprovada de modo claro pela pesquisa de FERNANDES (2009), relativa a sua Dissertação, que afirma **que a cinética de hidrólise do NaClO é 12 vezes mais rápida do que a do DCIS**, pois a meia-vida do NaClO é de 0,02s e a meia-vida do DCIS é \cong 0,24 s.

RESUMO

....

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....

8 – CONCLUSÕES

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).

Segundo CLAUDI, OLIVEIRA (2015) apud PEREIRA, TARGINO, OLIVEIRA, et al. (2018), o uso do DCIS (Dicloroisocianurato de sódio) consiste em aplicações **com a liberação lenta e constante de cloro, em baixas concentrações**, com nenhuma formação de trihalometanos.

III.2- O peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Segundo SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021) o **peróxido de hidrogênio (H₂O₂)** é que caracteriza o diferencial da “**Solução desinfetante alternativa (ADS) produzida in loco**”, o que chama atenção que o sistema de eletrólise de água salgada tem referências de mais de 25 anos, nenhuma publicação além da referência DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017) citou/apresentou o peróxido de hidrogênio **como diferencial da solução desinfetante**.

Outro fato que chama atenção, é que no próprio texto da publicação de SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021) indica que o resultado da reação eletrolítica do cloreto de sódio é uma solução que contém íon hipoclorito, ácido hipocloroso, outras espécies de cloro e **traços de outros agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila e radicais livres de oxigênio**. Surge a pergunta: *Como traços de um agente oxidante vai alterar a estabilidade da solução de NaClO gerada por eletrólise?*

The result of the electrolytic reaction of sodium chloride is a solution that contains hypochlorite ion, hypochlorous acid, other chlorine species and traces of other oxidizing agents such as hydrogen peroxide, hydroxyl radicals and oxygen free radicals. The solution can be produced continuously, dosed directly in water, or in batch (Garcia 2018).

O resultado da reação eletrolítica do cloreto de sódio é uma solução que contém íon hipoclorito, ácido hipocloroso, outras espécies de cloro e traços de outros agentes oxidantes, como hidrogênio peróxido, radicais hidroxila e radicais livres de oxigênio. A solução pode ser produzida continuamente, dosada diretamente em água, ou em lote (Garcia 2018). (grifo nosso)

This fact can be attributed to the characteristics of the chemical species that make up the ADS solution: hydrogen peroxide, which has a great oxidative power capable of oxidizing substances present in water, and sodium hypochlorite, which is responsible for maintaining FRC for longer in the water mass.

*Este fato pode ser atribuído às características das espécies químicas que compõem a solução ADS: **peróxido de hidrogênio, que possui grande poder oxidativo capaz de oxidar substâncias presentes na água**, e o hipoclorito de sódio, que é responsável por manter a CRL por mais tempo na massa d'água. (grifo nosso)*

O documento da USEPA (**United States Environmental Protection Agency**) denominado “*Peroxy compounds: Hydrogen Peroxide and Peroxy acetic acid / Environmental Fate Science Chapter*” (USEPA, 2007), publicado em 12 de julho de 2007. Em página 2, **as informações indicam a instabilidade do Peróxido de Hidrogênio**, veja a transcrição *ipsis litteris*.

O peróxido de hidrogênio e o ácido peroxiacético **são espécies inerentemente instáveis devido à ligação peróxido (ligação O-O)**. Em concentrações típicas de pesticidas, os peróxidos se degradam rapidamente (USEPA, 2007). Em condições abióticas (fatores abióticos são os compostos físicos e químicos de um ambiente), o peróxido de hidrogênio **NÃO PARECE SER HIDROLITICAMENTE OU FOTOLITICAMENTE ESTÁVEL**. A meia-vida na água em condições abióticas **NÃO FOI DETERMINADA DE FORMA ABSOLUTA**, mas varia com a concentração (USEPA, 2007).

Página 2

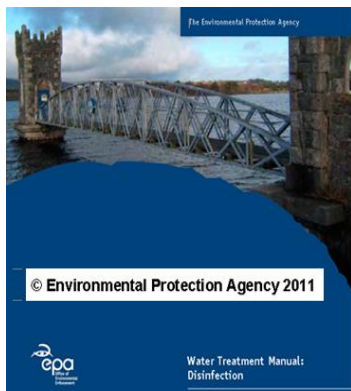
*Hydrogen peroxide and peroxyacetic acid **são inherently unstable species** due to the peroxide bond (O-O bond). At typical pesticide concentrations, **peroxides degrade rapidly**.*

*Under abiotic conditions, hydrogen peroxide does **not appear to be hydrolytically or photolytically stable**. **The half-life in water under abiotic conditions has not been determined absolutely**, but it varies with concentration.... (grifo nosso)*

(https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-000595_12-Jul-07_a.pdf)

O Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é muito instável, em função do alto potencial de oxirredução da sua forma molecular (H₂O₂, 1,78 mV) e do principal radical envolvido na sua decomposição o radical Hidroxil (OH•, 2,80 mV), que somente se apresenta se existir um catalisador no meio, como íons Fe²⁺, radiação UV e/ou ozônio. Sem esse catalizador a característica de instabilidade decorre de ficar continuamente sujeito à reação espontânea de autodecomposição (PERES, TEIXEIRA, YOKOYAMA, CAMPOS, MIGUEL, 2008):





EPA. **Water Treatment Manual: Disinfection.** Wexford, Ireland: EPA - Environmental Protection Agency. 200p. 2011.

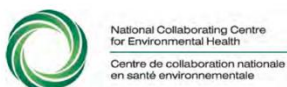
https://www.epa.ie/publications/compliance--enforcement/drinking-water/advice--guidance/Disinfection2_web.pdf

PÁG.24

it is difficult to use it for disinfection purposes because it is highly reactive and does not maintain a measurable residual level for CT calculations. The difficulty in verifying peroxone systems in use makes it inappropriate for use as a drinking water disinfectant.

Essa referência ressalta no texto que é difícil de usar **PARA FINS DE DESINFECÇÃO PORQUE É ALTAMENTE REATIVO E NÃO MANTÉM UM NÍVEL RESIDUAL MENSURÁVEL** para cálculos de Ct. A dificuldade em verificar os sistemas de peróxido **em uso torna-o impróprio para uso como desinfetante de água potável** (EPA, 2011)

Veja a afirmação do CCEH - National Collaborating Centre vinculado ao “Environmental Health Public Health Agency of Canada (PHAC)”, que corresponde ao setor de saúde do Canadá (EYKELBOSH, BEAUDET, 2016).



Float Tanks: Considerations for Environmental Public Health

Angela Eykelbosh[®] and Shelley Beaudet[®]

However, without a catalyst to stimulate the production of hydroxyl free radicals ($\bullet\text{OH}$), H_2O_2 is at best a moderate oxidizer of organic matter and does not have a long-lasting residual. It is not considered an acceptable disinfectant for recreational water under the Model Aquatic Health Code (MAHC).

*Entretanto, **sem um catalisador** para estimular a produção de radicais livres hidroxil ($\bullet\text{OH}$), **O H_2O_2 É, NA MELHOR DAS HIPÓTESES, UM OXIDANTE MODERADO DA MATÉRIA ORGÂNICA E NÃO TEM UM RESÍDUO DURADOURO.** Não é considerado um desinfetante aceitável **PARA ÁGUAS RECREATIVAS** de acordo com o Modelo de Código de Saúde Aquática (MAHC).*

Veja a publicação de RODRIGUES, MARKS (2020) cuja conclusão é: “O único inconveniente deste POA **É NÃO PROVER RESIDUAL DE DESINFETANTE**, o que pode ser desfavorável em longos períodos sem tratamento”. Em resumo, o **peróxido de hidrogênio** não mantém residual!!

O sistema é constituído de UV + H₂O₂, luz não MANTÊM residual, logo o H₂O₂ também não mantém residual.



ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Eric Augusto de Medeiros Rodrigues ⁽¹⁾

Mestre em Tecnologia na área de Meio Ambiente e Tecnólogo em Saneamento pela Universidade Estadual de Campinas-Unicamp. Possui experiência na área de Saneamento Ambiental, com ênfase em Tratamento de Água, atuando principalmente nas seguintes linhas de pesquisa: Tecnologias alternativas de Oxidação Aplicadas ao Tratamento de Água, Cromatografia Aplicada ao Saneamento Ambiental, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável.

Roberto Hazenfratz Marks ⁽²⁾

Qualificação do Autor Doutor em Tecnologia Nuclear. Universidade de São Paulo, USP, Brasil



CONCLUSÕES

O processo oxidativo avançado, por meio da conjugação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (H₂O₂+UV) mostrou ser uma tecnologia promissora em comparação ao cloro, principalmente na oxidação de STD, que foi 30% mais eficiente que o cloro em 3 horas de reação e 29% mais eficiente em 6 horas. Na inativação de bactérias heterotróficas para ambos oxidantes, foi mais eficiente em 3 horas de reação, sendo que o cloro removeu 97,7% de bactérias e o H₂O₂+UV removeu 99,4%. O único inconveniente deste POA é não prover residual de desinfetante, o que pode ser desfavorável em longos períodos sem tratamento. Como recomendação para trabalhos futuros, é possível analisar os subprodutos do processo de desinfecção (SPDs), como os trihalometanos e ácidos haloacéticos.

A pesquisa de APOLINÁRIO, MEIRELES, SANTANA (2018) as conclusões do experimento são muito claras, chegando a afirmar que nas condições avaliadas, a inserção da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio não apresentou ganhos na redução dos parâmetros cor e turbidez e das concentrações dos íons Fe²⁺ e de Mn²⁺ da água bruta. Veja a seguir as conclusões da pesquisa transcritas *ipsis litteris*.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o efeito da adição de peróxido de hidrogênio, em uma etapa de pré-oxidação, na redução dos íons ferro e manganês da água bruta. Os resultados alcançados permitiram fazer as seguintes conclusões:

- 1) Nas condições testadas, a inserção da etapa de pré-oxidação com peróxido de hidrogênio não apresentou ganhos na redução dos parâmetros cor e turbidez e das concentrações dos íons Fe^{2+} e de Mn^{2+} da água bruta.
- 2) A utilização do PAC na etapa de coagulação, por si só, conseguiu reduzir 83,44% e 38,05% dos íons ferro e manganês, respectivamente, e de 80% a turbidez da água bruta.
- 3) Nas condições avaliadas, a ação do peróxido de hidrogênio foi parcialmente suprimida, apresentando pouca relevância para o tratamento da água.

Diante do exposto, sugere-se o emprego de novos ensaios para avaliação do efeito do pH sob a ação do peróxido de hidrogênio, a fim de verificar o potencial de precipitação dos íons manganês sob diferentes condições de pH, mesmo que as condições de pH em operação normal da ETA-SAAE-Viçosa, sejam próximo a 7.

Ainda, para verificar a eficiência do processo, sugere-se a realização de testes que avaliem a cinética de reação e o tempo de contato necessário para a ação do peróxido de hidrogênio, pois, neste trabalho, o tempo de residência foi somente de 1 min.

Em página 6(8) de documento **Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA)** confirma de modo claro que o peróxido de hidrogênio se decompõe rapidamente em água e oxigênio em diferentes ambientes compartimentos, ou seja, em águas superficiais, solo, lamas ativas e ar (ECHA, 2015).

Pág. 6(8)

Hydrogen peroxide decomposes rapidly into water and oxygen in different environmental compartments, i.e. in surface water, soil, active sludge and air. In addition, hydrogen

Finalmente a concentração do radical HO^{\bullet} (Hidroxil) quando se utiliza peróxido de hidrogênio, para que ele seja um efetivo oxidante, é **dependente do incentivo de catalisadores** como Fe^{2+} , UV e/ou ozônio.

A pesquisa, em nível de Doutorado da USP, de ZACARIAS (2007), afirma que, os tempos de vida das espécies geradas na sua decomposição, os radicais como os $O_2^{\bullet-}$ (Superóxido) e HO^{\bullet} (Hidroxil) em meio aquoso, são da ordem de **MICRO a NANOSEGUNDOS**.

O **RADICAL HIDROXIL (OH^{\bullet})** é altamente reativo com taxas de reação na faixa de 10^{10} a $10^{13} Ms^{-1}$ (HOIGNÉ, BADER, 1976; USEPA, 1999). A meia vida dos radicais HIDROXIL (OH^{\bullet}) é de apenas **ALGUNS MICROSSEGUNDOS NA ÁGUA**, portanto, as concentrações dos mesmos serão sempre menores que $10^{-12} mol/L$. ($1,7 \times 10^{-11} g = 0,000000000017 g/L$) (DANIEL, BRANDÃO, GUIMARÃES, LIBÂNIO, DE LUCA, 2001; DIAS, 2001; DI BERNADO, DANTAS, 2005; MAHMOUD, 2006).

O H_2O_2 não mantém residual no meio aquoso, ele se decompõe em O_2 , com baixo PPOX (0,40 mV) e com concentração máxima de 8,915 mg O_2/L na água, no nível do mar (APHA/AWWA/WEF, 2005, 2012; Adaptado LIN, 2001; Adaptado TCHOBANOGLAUS,

BURTON, STENSEL, 2003; Adaptado GAGLIONE, BASTOS, 1988); SISTE, GIRÃO, DUNCAN, 2011).

Se sobrar peróxido de hidrogênio na água se decompõe em “H₂O + O₂”. O **oxigênio dissolvido (O₂) tem PPOX de 0,40 mV**, que é menor que o PPOX do HClO (1,48 mV), é 270% menor! Logo, o O₂ dissolvido **não tem a capacidade de oxidação comparada com o HClO**.

Outro fator, é que, o MÁXIMO de O₂ dissolvido em uma água (sem matéria orgânica e ao nível do mar), como citado, é no máximo 8,915 mg O₂/L (APHA/AWWA/WEF, 2005, 2012; Adaptado LIN, 2001; Adaptado TCHOBANOGLAUS, BURTON, STENSEL, 2003; Adaptado GAGLIONE, BASTOS, 1988); SISTE, GIRÃO, DUNCAN, 2011), em média, 7-8 mg O₂/L (7-8 ppm) (21°C), não se consegue aumentar esse valor!

Diferentemente o CRL você aumenta o valor colocando mais "cloro"! Em resumo, se comprova que o H₂O₂, em **função da sua instabilidade frente a luz (efeito fotoquímico)**, apesar da indicação de concentração de uso ser maior que, 50 a 70 vezes que a concentração de CRL, **o H₂O₂ não mantém residual na água, por exemplo, de uma piscina**, ele se decompõe em O₂, com baixo PPOX (0,40 mV) e com concentração máxima de 7-8 ppm na água da piscina, no nível do mar.

Em resumo, sem os radicais hidroxil (OH*), que reagem rapidamente e cuja concentração na água é muito baixa, na ausência de um catalisador (por exemplo, luz UV), **o H₂O₂ é, na melhor das hipóteses, um oxidante moderado da matéria orgânica e não tem um resíduo duradouro.**

A baixa estabilidade do peróxido de hidrogênio no meio aquoso também se comprova pelo seu uso na aquicultura (criação de peixes).

O seu uso na aquicultura (criação de peixes), quando aplicado na água o H₂O₂ **se decompõe rapidamente em produtos atóxicos** aos animais cultivados, como pode ser visto na reação a seguir: **2H₂O + O₂** [ARVIN, PEDERSEN (2015) apud TORRES, RAULINO, LIMA, et al., 2020; MATTOS, SHIRAIISHI, BRAZ, FERNANDES, 2003; BURRIDGE, WEIS, CABELLO, PIZARRO., 2010].

O peróxido de hidrogênio, portanto, ao liberar O₂ dissolvido para água, pode ser eficazmente empregado como fonte emergencial de O₂. É comum o uso eventual de H₂O₂ em **tanques de transporte** de alevinos e pós-larvas de peixe e camarão, tilápia *Oreochromis niloticus* [TAYLOR, ROSS (1988) apud TORRES, RAULINO, LIMA, et al., 2020; LIMA, BRITO, COSTA, et al., 2012].

Outra confirmação da resposta, de que peróxido de hidrogênio, não deixa residual são as FISPQ's de produtos com princípios ativo “peróxido de hidrogênio” para **água de piscina**, disponíveis na internet, nas quais a **Empresa FORNECE A INFORMAÇÃO CORRETA** sobre a questão, e comprova de modo inquestionável que a reação de decomposição é muito rápida: ***“Persistência e degradabilidade: O peróxido de hidrogênio decompõe-se rapidamente para oxigênio e água”***. Como a informação é idêntica nos dois produtos comerciais, nas duas FISPQ's o texto apresentado será somente um, abaixo se encontram os links para acesso a documentos originais.



Em conformidade com NBR 14275-4:2014

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Produto: Oxidante Multição Maresias

FISPQ 118

Revisão: 03

Data: 16/08/18

<https://maresias.ind.br/wp-content/uploads/2021/01/118-Oxidante-Multiacao-Maresias.pdf>



Em conformidade com NBR 14275-4:2014

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Produto: Mplus Oxidante Maresias

FISPQ 115

Revisão: 03

Data: 17/08/18

<https://maresias.ind.br/wp-content/uploads/2020/12/115-Mplus-oxidante.pdf>

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamento e impactos do produto	
Ecotoxicidade:	Nocivo para os organismos aquáticos.
Persistência e degradabilidade:	O peróxido de hidrogênio decompõe-se rapidamente para oxigênio e água.
Potencial bioacumulativo	Não são conhecidos efeitos bioacumulativos.
Mobilidade no solo	Não determinada.
Outros efeitos adversos	Não determinada.

Can hydrogen peroxide be used in swimming pools?

👤 Author: Valentine Borer | Last update: Tuesday, June 7, 2022

How long does peroxide last in water?

Hydrogen peroxide and peroxyacetic acid are highly soluble in water, and hydrogen peroxide is too unstable in water to determine an absolute half-life. Peroxyacetic acid has half-lives of 48 hours at pH 4 and 7, and 3.6 hours at pH 9.

Quanto tempo dura o peróxido na água?

Fonte: BORER, 2022.

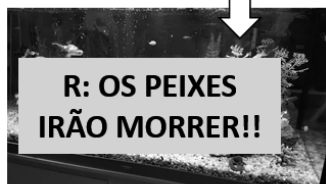
*O peróxido de hidrogênio e o ácido peroxiacético são altamente solúveis em água, e **O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO É MUITO INSTÁVEL EM ÁGUA PARA DETERMINAR UMA MEIA-VIDA ABSOLUTA.** O ácido peroxiacético tem meia-vida de 48 horas em pH 4 e 7 e 3,6 horas em pH 9.*

Ao adicionar água sanitária em um aquário (NaClO - adiciona o HClO – ácido hipocloroso) **os peixes morrem**, ao adicionar o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no mesmo aquário **os peixes não morrem, sobrevivem!!** Apesar do **POR do peróxido de hidrogênio ser MAIOR** que o **POR do ácido hipocloroso (HClO)**.

UTILIZANDO O NaClO (água sanitária) preparei soluções de diluídas com concentrações de 5 mg CRL/L (5 ppm), 14,5 mg CRL/L (14,5 ppm) ou 18 mg CRL/L (18 ppm).

→ HClO → POR = 1,48 mV

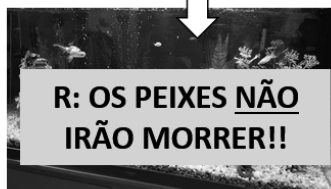
VOU ADICIONAR 5 mL de UMA DAS soluções no aquário, PARA MANTER 5 ppm CRL o que vai acontecer com os peixes?



UTILIZANDO O H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) preparei soluções de diluídas com concentrações de 5 mg H_2O_2 /L (5 ppm) (H_2O_2 50%), 14,5 mg H_2O_2 /L (14,5 ppm) (H_2O_2 50%) ou 18 mg CRL/L (18 ppm) (H_2O_2 12%).

→ H_2O_2 → POR = 1,76 mV

VOU ADICIONAR 5 mL de UMA DAS soluções no aquário, PARA MANTER 5 ppm H_2O_2 . O que vai acontecer com os peixes?



Os peixes **NÃO** respiram Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)! Se existisse algum residual de H_2O_2 na água em função da sua toxicidade (DL50) iriam morrer!! Logo, pode-se tirar a conclusão de que o H_2O_2 **se decompõe rapidamente em $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$** , conforme **informação correta** das FISPQ's da empresa que vende peróxido de hidrogênio para águas de piscinas.

CONCLUSÕES

A publicação de SILVA, SANTOS, LOPES, FERREIRA, RODRIGUES (2021) permite levantar questões como:

- ⇒ Como a presença de um agente oxidante (H_2O_2), **em nível de traço**, consegue alterar as características químicas do NaClO (hipoclorito de sódio) gerado pelo processo de eletrólise da água salgada no que tange a sua rápida decomposição?
- ⇒ **Se existir peróxido de hidrogênio em níveis considerados altos o CRL produzido pelo NaClO gerado pela eletrólise será consumido** e a eletrólise da água salgada perde a sua principal função que é a geração de CRL (HClO/ClO^-) e se torna economicamente inviável!
- ⇒ Como explicar o resultado da menor estabilidade para manter o CRL para o derivado clorado orgânico, no caso o dicloroisocianurato de sódio, afirmação que contradiz todas as pesquisas das últimas décadas, de pesquisadores, formas de publicação e épocas diferentes?
- ⇒ Como descartar a possibilidade da tautomeria estabilizar os derivados clorados orgânicos no seu processo de hidrólise na liberação do HClO (ácido hipocloroso) em função do resultado da publicação?

- ⇒ Como o Peróxido de Hidrogênio, considerado por todas as pesquisas como instável e que se decompõe rapidamente em $H_2O + O_2$, ser capaz de oxidar a matéria orgânica utilizando o O_2 dissolvido (com ORP de 0,40 mV), estando o H_2O_2 no meio aquoso em nível de traços?
- ⇒ Como questionar a rápida decomposição do H_2O_2 em $H_2O + O_2$ em função da sua aplicação na aquicultura (criação de peixes) para fornecimento de O_2 (gás oxigênio) para o meio aquoso?
- ⇒ Como explicar que os autores chegam a comparar o **ácido peracético (PPA) (um oxidante orgânico)** que não deixa residual com a “**Solução desinfetante alternativa (ADS) produzida in loco**”, tendo como referência o NaClO (hipoclorito de sódio) (**um oxidante inorgânico**) com características químicas completamente diferentes? Devia comparar o peróxido de hidrogênio e o ácido peracético **são espécies inerentemente instáveis** devido à ligação peróxido (ligação O-O) (USEPA, 2007).

Under similar conditions of initial concentration, time and pH, in this study, the decay of ADS was similar to that of peracetic acid, even with the higher water temperature (24 °C), which highlights its stability.

*Sob condições semelhantes de concentração inicial, tempo e pH, neste estudo, **o decaimento do ADS foi semelhante ao do ácido peracético**, mesmo com a maior quantidade de água temperatura (24°C), **o que destaca sua estabilidade**.*

A referência ZHANG, SAN, CAO, ZHANG, CEN, ZHOU (2020), citada pelos autores, ressalta alguns itens que indicam **que dificilmente o PPA (ácido peracético)** será usado no tratamento de água potável nas ETA's, mas, tais informações não são trazidas pelos autores no texto da publicação.

However, PAA decomposes rapidly in water at a rate that is highly affected by many factors, such as organic compounds and pH.

*No entanto, o **PAA se decompõe rapidamente na água a uma taxa que é altamente afetada por muitos fatores, como compostos orgânicos e pH.** (grifo nosso)*

Among four factors, pH was the key factor in the decay process because an alkaline environment significantly promotes the decomposition of PAA. In addition, total organic carbon (TOC), conductivity, and initial PAA concentration also affected PAA decay.

Entre quatro fatores, o pH foi o fator chave no processo de decomposição, pois um ambiente alcalino promove significativamente a decomposição do PAA. Além disso, o carbono orgânico total (COT), a condutividade e a concentração inicial de PAA também afetaram o decaimento do PAA.

- ⇒ Como explicar que o HClO gerado pela eletrólise da água salgada (ADS) será mais estável por mais tempo, se a **cinética de hidrólise do NaClO é 12 vezes mais rápida do que a do DCIS (dicloroisocianurato de sódio)** independente da presença de outro agente oxidante no meio aquoso?

- ⇒ Porque os autores não fizeram o simples teste da mistura de **NaClO líquido comercial com Peróxido de Hidrogênio** em diversas concentrações e avaliaram se ocorreria a manutenção por mais tempo o CRL presente no meio aquoso se comparado com dicloroisocianurato de sódio?? Será que os autores depois de décadas descobrem que é mais econômico fazer o tratamento para água potável em ETA's utilizando NaClO + H₂O₂? Apesar das duas substâncias químicas reagirem espontaneamente?
- ⇒ Porque os autores não determinaram o teor de H₂O₂ existente no meio aquoso após a eletrólise da água salgada (ADS)?? Para identificar a concentração de H₂O₂ e assim quantificar a sua interferência na maior estabilidade do HClO gerado pelo sistema ADS!
- ⇒ Porque os autores não levaram em consideração, não citaram o O₃ (ozônio) como esse agente oxidante capaz de oxidar toda a matéria orgânica para justificar o consumo menor de CRL?? Essa resposta é simples, a quantidade formada é em nível de traço e sequer consegue atuar como catalisador na liberação de radical OH* (hidroxil) pelo H₂O₂.

A indicação do ozônio (O₃) como esse agente desinfetante/oxidante seria do ponto de vista químico mais coerente em função de ser oxidante e desinfetante em função do seu tempo de meia-vida.

O tempo de meia-vida do ozônio gasoso é mais longo do que o de ozônio dissolvido na água (pH 7), mas para ambos há um decréscimo de tempo de meia-vida com o aumento da temperatura. Para o ozônio dissolvido em água (pH 7) na temperatura de 25°C **o seu tempo de meia-vida é de 15 minutos** [SOMENSI, FENDRICH, PEREIRA, PEREIRA (2007) apud CASTILHOS, 2015; SILVA, 2006]. Uma das principais características do ozônio é sua alta reatividade, apresentando tempo de meia-vida entre 15 e 50 min, sendo degradado em oxigênio, e dessa forma não apresenta nenhuma atividade residual ativa [COSTA (2012) apud SILVA, 2015].

A PRIMEIRA EXPLICAÇÃO ou justificativa para o ozônio ser agente de desinfecção/oxidante na sua forma molecular (O₂) é a maior energia de ligação entre átomos.

A definição de **energia de ligação**, ou entalpia de **ligação**, é a **energia** absorvida na quebra de um mol de **ligação**, no estado gasoso, **entre átomos** a 25 C e 1 atm. Essa definição pode envolver também a **energia** presente na formação da mesma **ligação entre** os mesmos **átomos** (separados), mas ela apresentará sinal diferente.

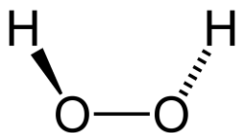
Em resumo, quanto maior a energia de ligação mais difícil para a molécula sofrer quebra entre suas ligações, ou seja, desfazer as ligações químicas. No caso do ozônio a energia de ligação entre os átomos de oxigênio no ozônio (**O – O**) é de **468,6 KJ/mol** (111,9 Kcal/mol) e a energia de ligação entre átomos de hidrogênio (H) e oxigênio (O) no **peróxido (H – O)** é de **463,5 KJ/mol** (110 Kcal/mol).

Logo, apesar da diferença de valores ser muito pequena, é mais fácil desfazer a molécula de peróxido de hidrogênio do que a molécula de ozônio, mas, alguns podem contestar que apesar de ter ligações mais frágeis o peróxido de hidrogênio **tem um potencial de oxidação bem menor** que o do ozônio. Mas, o principal motivo da estabilidade do ozônio apresenta-se a seguir.

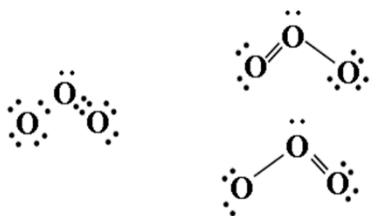
A SEGUNDA EXPLICAÇÃO ou justificativa é que o ozônio apresenta estruturas de ressonância.

As estruturas de ressonância são utilizadas quando não é possível representar uma espécie por uma única estrutura na forma de Lewis. Em resumo, a dupla ligação na molécula de ozônio (O₃) fica alternando o lado. A estrutura da molécula pode ser considerada híbrida de ressonância de quatro formas mesômeras (SILVA, 2006).

OBS.:



As características de que nenhuma forma canônica sozinha representa a estrutura real da espécie, nas estruturas de ressonância a posição relativa dos átomos não se altera, apenas o arranjo dos elétrons, **a ressonância espalha o caráter de ligação múltipla por toda a molécula (ou íon), abaixando sua energia, quanto maior o número de híbridos de ressonância, mais estável é a espécie.** A molécula de ozônio **tem menos energia interna, logo, é mais estável.**



A estrutura química do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) não permite que exista a presença da ressonância, o que torna a molécula mais instável, apesar do potencial de oxirredução ser menor quando comparado com o valor do ozônio (O_3). Logo, a molécula de ozônio dura mais tempo na água que o peróxido de hidrogênio.

Finalmente, **o autor desse review**, entende que, é possível duas claras situações no que tange a publicação:

- 1- Ocorreu um **grande erro experimental**, na coleta e/ou preparo de amostras e/ou análises das amostras e/ou contaminação das amostras, levando **aos resultados a apresentarem uma distorção.**

e/ou

- 2- A **falta de uma revisão bibliográfica mais detalhada** sobre as substâncias envolvidas, o que permitiria até um questionamento prévio sobre os resultados obtidos. Com a revisão, iriam descobrir que, o peróxido de hidrogênio em níveis considerados altos o CRL produzido pelo NaClO gerado na eletrólise seria consumido e a eletrólise da água salgada perde a sua principal função que é a geração de CRL ($HClO/ClO^-$) e se torna economicamente inviável.

e/ou

- 3- Os autores simplesmente **desejam fazer propaganda** de um sistema de geração de NaClO, **apresentado como uma grande novidade**, apesar de já existirem publicações há mais de duas décadas sobre processo e nenhuma publicação ressaltou que o H_2O_2 levaria a uma maior estabilidade do HClO proveniente do NaClO gerado pela hidrólise da água salgada se comparado com o HClO gerado pela hidrólise do Dicloroisocianurato de sódio (DCIS). Além disso as próprias referências bibliográficas indicadas pelos autores indicam **traços** de oxidantes como o “Peróxido de Hidrogênio”, como oxidante de nível de traço vai interferir/aumentar a estabilidade do CRL?

IV- A formação de subprodutos da desinfecção no processo de eletrólise da água salgada

O NaClO obtido por eletrólise da água salgada é muito mais puro se comparado com a solução aquosa de hipoclorito de sódio que em conjunto com a mistura de gases oxidantes tem incrementada a capacidade de oxidação e em função disso leva a formação de concentrações maiores de DBP's. Essa afirmação se comprova pela pesquisa de DANTAS, DI BERNARDO, VOLTAN, KOYAMA (2017) cujos resultados obtidos mostraram que, com o emprego do derivado clorado obtido pelo processo de eletrólise ocorreu **uma redução das demandas de cloro da ordem de 18% na etapa de pré-oxidação e de 30% na etapa de pós-cloração**. Essa redução na quantidade de derivado clorado para o processo de oxidação comprova uma maior capacidade de transformar as matérias disponíveis em DBP's das substâncias geradas pelo sistema EGMO (ou MOGOD, MIOX, MOS) (MACEDO, 2019).

Estudos CHOWDHURY, ALHOOSHANI, KARANFIL (2014) demonstraram que os THMs na piscina podem ser muito maiores do que na torneira ou na água municipal, como na de água da piscina contendo íons de brometo mais elevados e/ou tratada com HBrO ou EGMO (electrochemically generated mixed oxidants - MIOX / Processo de Eletrólise de água salgada). O processo EGMO pode produzir THM's mais bromados do que os THM's clorados correspondentes (RICHARDSON, DEMARINI, KOGEVINAS, FERNANDEZ, et al., 2010; JUDD, JEFFREY, 1995; LOURENCETTI, BALLESTER, FERNANDEZ, MARCO, et al., 2010).

Na pesquisa de KANAN, SELBES, KARANFIL (2015) o brometo foi adicionado em três níveis, além da concentração existente nas águas de enchimento disponíveis. A mudança na especiação de THMs e HAAs com o aumento das concentrações de brometo era esperada, esse aumento nas concentrações de brometo seria esperado que produzissem um aumento correspondente em ambas as concentrações, de THM e HAA, que as espécies bromados aumentariam enquanto as espécies cloradas diminuíssem. No entanto, o brometo causou um aumento maior na formação de THM's do que HAA's. A massa total da concentração de THM aumentou em 65-72%, 106-116% e 162-167% em águas de piscina sintéticas em concentrações de brometo de 100, 300 e 600 µg/L, respectivamente, em comparação com a formação de THM nas águas de enchimento disponíveis.

Esses resultados claramente demonstram que o uso de água com baixos níveis de brometo para encher piscinas como reposição de água é fundamental para reduzir a formação de DBP, especialmente THM's. Assim, as impurezas de brometo devem ser minimizadas, se possível, ao gerar por eletrólise o cloro a partir de água salgada (EGMO). Além disso, o uso de água do mar ou água salgada como make-up ou enchimento de água deve ser evitado para reduzir a formação de DBP's em piscinas (KANAN, SELBES, KARANFIL, 2015).

A pesquisa ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK (2018a) apresenta os seguintes resultados para a formação de DBP's comparando os processos de desinfecção por derivados clorados na forma de substância química adicionada na água e pela geração de derivado clorado por eletrólise de água salgada (Quadro 10).

QUADRO 10- Comparação da concentração de DBP's formados pelo processo de cloração com derivados clorado adicionado no meio aquoso na forma de substância química e de derivado clorado gerado no meio aquoso pelo processo de eletrólise de água salgada.

Tipo de DPB	Concentração $\mu\text{g.L}^{-1}$ de DBP's formados por cloração com derivado clorado adicionado no meio aquoso (média \pm desvio padrão)	Concentração $\mu\text{g.L}^{-1}$ de DBP's formados por cloração com derivado clorado gerado no processo de eletrólise da água salgada (EGMO) (média \pm desvio padrão)
THMs (TCM):	44 \pm 55	85 \pm 56
HAAs (DCAA/TCAA)	619 \pm 633 / 470 \pm 553	1373 \pm 1908 / 816 \pm 805
HANs (DCAN)	7,9 \pm 6,9	17 \pm 13

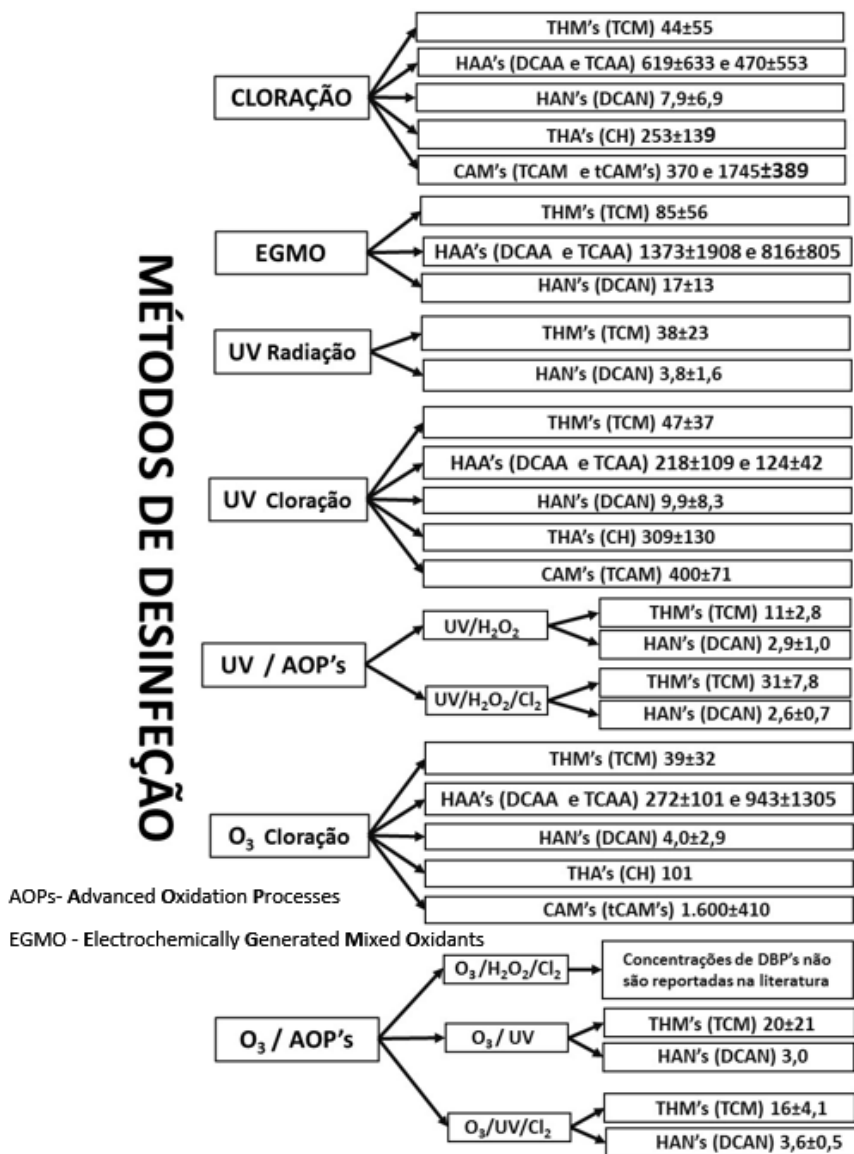
EGMO - technique an electric current (240–400 V) is passed through a salt brine solution (3000–6000 mg.L^{-1}) to produce oxidants.

Trihalomethanes (THMs) // haloacetic acids (HAAs) // haloacetonitriles (HANs),

Fonte: ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a.

O EGMO (Eletrólise da água salgada) é semelhante ao MIOX que foi originário do MOGGODs (Mixed-Oxidant Gas Generation On-site Devices). Em 1978, uma série de empresas nos Estados Unidos e na Europa começaram a experimentar dispositivos eletrolíticos que gerou um gás que se pensava ser composto de vários oxidantes. Como uma classe de equipamento, eles ficaram conhecidos como dispositivos de geração de gás oxidante misto no local (MOGGOD's). O uso dos MOGGOD's envolveu a extração do oxidantes gerados, como gases e injeção dos gases na água tratada. A Organização de Saúde Panamericana (OPAS) experimentou várias marcas MOGGOD em diversos países da América Latina como um método de desinfecção da água para zona rural. Em 1985, o primeiro gerador MIOX foi demonstrado para a Marinha e Exército dos EUA. Este dispositivo patenteado foi considerado uma melhoria em relação aos geradores MOGGOD porque era muito mais robusto, tendo menos peças críticas e não exigindo sal de alta pureza para funcionar de forma eficaz, e gerava oxidantes mistos em solução que poderiam então ser injetados diretamente na água (BRADFORD, 2011).

Com base na pesquisa de ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a, os resultado dos métodos de desinfecção apresentam as correspondentes concentrações de alguns DBP's na água da piscina estão resumidas na Figura 8. Este artigo apresenta uma comparação abrangente e crítica de 10 métodos de desinfecção da água da piscina: cloração, oxidantes mistos gerados eletroquimicamente (EGMO), irradiação ultravioleta (UV), UV/Cl₂, UV/peróxido de hidrogênio (H₂O₂), UV/H₂O₂/Cl₂, ozônio (O₃)/Cl₂, O₃/H₂O₂/Cl₂, O₃/UV e O₃/UV/Cl₂ para a formação, controle e eliminação de subprodutos de desinfecção potencialmente tóxicos (DBPs): trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAA's), haloacetonitrilas (HAN's), trihaloacetaldeídos (THA's) e cloraminas (CAM's). A comparação estatística é realizada utilizando dados de 32 piscinas acumuladas dos estudos revisados (ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a).



Fonte: Adaptado ILYAS, MASIH, VAN DER HOEK, 2018a.

FIGURA 8- Resultados de métodos de desinfecção e as correspondentes concentrações de alguns DBP's na água da piscina.

Ocorre um acréscimo na formação dos SPD's bromados, em função de acrescentar brometo (Br⁻) ao processo. por utilizar o sal. Existe brometo na água do mar, na sua constituição se apresenta com 0,066 ‰ (parte por mil) ou 66 mg brometo/Kg de água, que corresponde a 0,19% de todos os sais dissolvidos (MARINE SCIENCE, 2008).

Chemical Ion Contributing to Seawater Salinity	Concentration in o/oo (parts per thousand) in average seawater	Proportion of Total Salinity (no matter what the salinity)
Chloride	19.345	55.03
Sodium	10.752	30.59
Sulfate	2.701	7.68
Magnesium	1.295	3.68
Calcium	0.416	1.18
Potassium	0.390	1.11
Bicarbonate	0.145	0.41
Bromide	0.066	0.19
Borate	0.027	0.08
Strontium	0.013	0.04
Fluoride	0.001	0.003
Other	less than 0.001	less than 0.001

Fonte: MARINE SCIENCE, 2008.

IV.1- A tentativa de vinculação da dita “cloração) com a formação de bromato (BrO₃⁻)

Inicialmente é importante ressaltar que, a afirmação de que “*o subproduto do processo de desinfecção com ozônio é o oxigênio dissolvido*” é uma clara afirmação vinculada a **FAKE-QUÍMICA**, os subprodutos da desinfecção com ozônio são o “**BROMATO (BrO₃⁻)**” e a “**NDMA (N-nitrosodimetilamina)**”, ambos reconhecidos pela **IOA (The International Ozone Association)**.

E muito claro que o(s) marqueteiro(s) da(s) empresa(s) que vendem ozonizador, querem a todo custo vincular uma relação íntima da BROMATO com a CLORAÇÃO, **em função da tentativa de vincular o BROMATO com a CLORAÇÃO, citam/marcam informações NOS TÍTULOS de publicações**, como referência, para induzir principalmente piscineiros, a uma interpretação equivocada dessa relação, **MAS**, quando o texto é avaliado na íntegra logo descobre-se que a literatura científica não indica a possibilidade de formação do bromato no processo de cloração.

No Brasil foi citada uma publicação que indica uma referência bibliográfica, relativa a presença de bromato na constituição dos derivados clorados (MACEDO, 2021), é um vídeo que apresenta tabelas da publicação CANADA (2016), cuja transcrição da fala do autor do vídeo se apresenta a seguir.

Transcrição *ipsis litteris* de parte da fala do vídeo.

16min05s -17min49s: (<https://www.youtube.com/watch?v=1RzCWKjdSzc&t=1077s>)

“A principal fonte do brometo é o sal de cozinha, uma das principais fontes, porque esse sal de cozinha, ele está na água do mar, da onde é retirado o sal, e a concentração de brometos é aproximadamente 65 mg/L, então o sal de cozinha traz junto o brometo, por isso que uma das fontes de brometo é considerado, o sal de cozinha, todo mundo usa no seu dia a dia e depois isso vai para nossa descargas e esgotos sanitários indo para o lençol freático e quando chega nas estações de tratamento de água, elas não retiram cloreto e nem brometo isso retorna para nossa casa. Logicamente se você encher uma piscina com as águas provenientes de poços ou provenientes das estações de tratamento você vai com certeza estar acrescentando algum brometo nessa água. O Canadá naquele documento específico para água potável envolvendo o bromato, nós temos uma situação que ela indica que os compostos clorados no caso o hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio podem trazer na sua constituição bromato e os valores indicados são esses e também eles estimam qual é a concentração de bromato numa água de beber vinculada em micrograma/litro vinculada a cada um dos produtos citados, então o bromato pode já estar pronto dentro da própria água da piscina.” (grifo nosso)

Nota-se claramente que o autor MACEDO (2021) simplesmente apresenta as tabelas da referência bibliográfica (CANADA, 2016), com os referidos valores, mas, **não ressalta qualquer avaliação dos valores apresentados ou os compara com qualquer especificação legal para nível de bromatos.**

A seguir será realizada uma avaliação nos valores apresentados nas tabelas da referência bibliográfica CANADA (2016).

O bromato é considerado por diversas referências bibliográficas como sendo um subproduto da utilização da ozonização, ressaltam que a formação de bromato tem sido a principal barreira no uso de ozônio para tratamento de água onde a **água da fonte contém brometo**, especialmente devido às metas desafiadoras definidas para a concentração máxima permitida de bromato (MAGAZINOVIC, NICHOLSON, MULCAHY, DAVEY, 2004; WHO, 2005; JARVIS, SMITH, PARSONS, 2007; IOA, 2021; AVERY, JARVIS, MACADAM, 2013).

Essas referências **antes de 2016 não tinham acesso a publicação de CANADA (2016)** para citar e afirmar que o bromato também poderia ser incorporado com o uso de derivados clorados, mas, as referências DELL (2020) e da própria IOA (International Ozone Association) (IOA, 2021) **continuam a ressaltar**, somente que, o bromato (BrO_3^-) é um subproduto da desinfecção, cuja formação é originária do uso do ozônio como oxidante no meio aquoso (IOA, 2021).

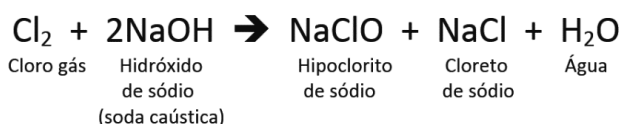
As publicações após 2016, **não reportam essa relação dos derivados clorados com a contaminação de bromato**, tal indicação com certeza seria uma vantagem competitiva de mercado, para tirar a responsabilidade **de vinculação somente com o ozônio com relação a uma substância considerada extremamente tóxica**. A partir de 2004 o valor indicado para o VMP (Valor Máximo Permitido) passou a ser de 10 $\mu\text{g/L}$ (0,010 mg/L) (WHO, 2004).

REDUZIU 60% EM FUNÇÃO DA TOXICIDADE!

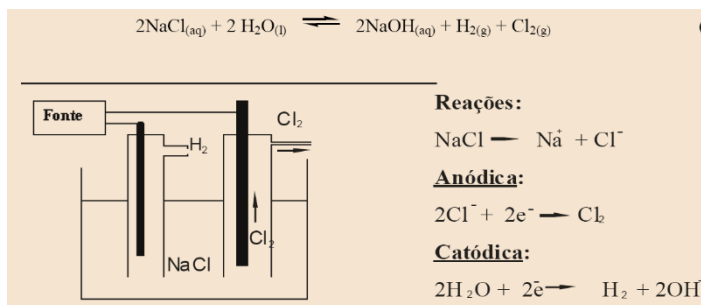
DE 25 $\mu\text{g/L}$ (0,025 mg/L) → PARA 10 $\mu\text{g/L}$ (0,01 mg/L)

Essa situação chamou a atenção do autor desse review que resolveu avaliar com mais cuidado os resultados apresentados nas tabelas da referência CANADA (2016) e porque **as referências/publicações científicas a partir de 2016 NÃO REPORTAM ESSA RELAÇÃO DE DERIVADOS CLORADOS E BROMATO**. A única citação da referência CANADA (2016) a partir de 2016 é a MACEDO (2021). Outro fato que chama muita atenção, é que, em **nenhum momento da publicação** é indicada qualquer reação química que justifique formar do bromato (BrO_3^-) na linha de produção do hipoclorito de sódio.

O hipoclorito de sódio industrialmente é obtido pela reação de cloro gás (Cl_2) com solução de hidróxido de sódio. O produto se apresenta como solução aquosa alcalina, contendo cerca de 12% de hipoclorito de sódio (NaClO), com coloração amarelada e odor característico (LUCAS, 2006).



O gás cloro (Cl_2) industrialmente é preparado por vários métodos como, por exemplo, a eletrólise de uma solução de cloreto de sódio, eletrólise de NaCl fundido. Na eletrólise das salmouras, o cloro é produzido no ânodo e o hidrogênio, juntamente com o hidróxido de sódio no cátodo, conforme reação global abaixo (LUCAS, 2006).



Representação da célula eletrolítica na eletrólise do NaCl .

Fonte: LUCAS, 2006.

Em referência VON GUNTEN (2003b) apud CANADA (2016), cujo título é “Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine”, indica que a formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

Fonte: VON GUNTEN (2003b) apud CANADA, 2016.

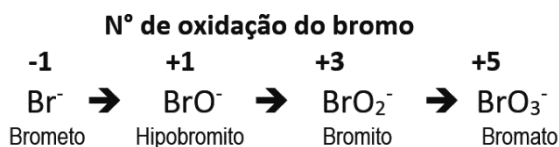
A formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável (von Gunten, 2003). No entanto, no caso de soluções de hipoclorito, **bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação** (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); **bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado** (Stanford et al., 2011).

Nota-se que, no próprio texto mostra que a publicação de CANADA (2016) é **claramente tendenciosa**, veja duas afirmações:

- i) ***A formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.*** Em função da afirmação não se justifica a publicação.
- ii) O "***bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação***", o único momento que se utiliza o NaCl, proveniente da água do mar que possui Br⁻ (Brometo) é na eletrólise para formar o gás cloro!
- iii) Mas, afirma no texto: **bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado**

Na eletrólise do NaCl se forma o agente oxidante gás cloro (Cl₂), mas, afirma o texto que o bromato (BrO₃⁻) **não é formado quando o cloro gasoso é fabricado!** Logo, em outras fases não é possível oxidar o elemento químico bromo, de -1 para +5. **Pergunta-se:** Como a explicar a presença de bromato nas soluções de hipoclorito de sódio?

Existe brometo (Br⁻) na água do mar, a sua constituição apresenta 0,066 ‰ (parte por mil) ou 66 mg brometo/Kg de água, que corresponde a 0,19% de todos os sais dissolvidos (MARINE SCIENCE, 2008). Mas, para formar bromato (BrO₃⁻) é necessário o elemento químico bromo sair de um número de oxidação -1 para +5, para que isso ocorra é necessário que exista a presença de agente oxidante muito forte, que seria consumido esse agente oxidante, em resumo, no caso o único agente oxidante no meio aquoso é o HClO, o agente sanitizante, se ele fosse consumido não teria HClO disponível para a desinfecção e a solução de NaClO não seria considerada um fornecedor de HClO.



Não se conhece nenhuma outra publicação que reporte essa presença de bromato com a solução aquosa de NaClO.

Table 1. Summary statistics for bromate concentration in undiluted hypochlorite product

Certification body (type of solution)	Years analysed	Number of samples	Bromate concentration in undiluted product (mg/kg)		
			Average	Minimum	Maximum
NSF – sodium hypochlorite (NaOCl)	2004 – 2011	886	31	2.0	313
NSF – calcium hypochlorite (Ca(OCl) ₂)	2004 – 2011	73	119	2.0	370

Fonte: CANADA, 2016.

Concentração de bromato em
não diluído produto (mg/Kg)

⇒ A comparação entre produtos, para formação de uma determinada substância química, utiliza-se um número de amostras pelo menos semelhantes, nesse caso o número de amostras avaliadas de NaClO (hipoclorito de sódio) (886) e o número de amostras do Ca(ClO)₂ (hipoclorito de cálcio) (73) **é pelo menos 12 vezes menor que as amostras de NaClO**, o que estatisticamente para comparação é um erro enorme.

⇒ Nota-se que os dados foram coletados de 2004 – 2011, mas, **levaram 5 anos para serem divulgados**, é uma situação atípica em publicações científicas, a média de tempo para publicação após a coleta de dados é de 12 a 15 meses no máximo.

⇒ O NaClO (hipoclorito de sódio) é um produto líquido, não consta no texto qual a densidade do referido produto, pois essa é a única forma do volume de NaClO ser transformado em massa, nesse caso. Não existe justificativa para expressar a concentração de bromato por kg de NaClO, em função de que a dosagem de NaClO será realizada com um volume e não em relação a uma massa do produto.

⇒ Outra condição que destoa completamente, são os valores que indicam a faixa entre mínima e máxima concentração, que varia de 2 mg/Kg a 313 mg/Kg, com uma média de 31 mg/Kg.

Considerando a densidade de NaClO 10% é aproximadamente $d = 1,206 \text{ g/mL}$ em 25°C.

Com base na **TABELA 1** → Conc. Máxima: **313 mg de Bromato/ 1 Kg de NaClO**

$$1 \text{ Kg de NaClO} \rightarrow V = \text{massa}/d \rightarrow V = 1.000 \text{ g} / 1,206 \text{ (g/mL)} = 829 \text{ mL}$$

Cada vez que se adicionar a água o volume de **829 mL de NaClO 10%**, se adiciona ao meio aquoso **313 mg de Bromato (segundo a referência bibliográfica)**. Em **1.000 mL de NaClO 10%** tenho **377,56 mg de Bromato**.

Vamos supor que desejo ter 1 m³ (1.000 mL) de água com 1 mg CRL/L (1 ppm CRL).

NaClO 10% → 100.000 mg CRL --- 1.000 mL NaClO

1 mg CRL --- X

X = 0,01 mL de NaClO

Logo, adiciono **0,01 mL de NaClO em 1 litro de água**, terei um **1 ppm CRL**, será acrescentado a água **0,00377 mg de Bromato (3,77 µg de Bromato)**.

1 mg CRL <==> 0,01 mL de NaClO → Para 1.000 L de água serão utilizados 10 mL de NaClO

313 mg de Bromato ----- 829 mL de NaClO

X ----- 10 mL

X = 3,78 mg de Bromato (**3780 µg de Bromato**)

A cada um 1 ppm de CRL (mg CRL/L), utilizando NaClO 10%, será acrescentado na água **3,78 mg de Bromato**.

Em **1 litro de água** para ter **1 ppm CRL** terei **0,00377 mg de Bromato (3,77 µg de Bromato/ Litro de água)**.

Em **1.000 L** de água para ter 1 ppm CRL, como acrescento 10 mL de NaClO, terei **3,77 mg de Bromato (3770 µg de Bromato/1.000 L de água = 3,77 µg de Bromato/L)**.

Com a ingestão de **2 L de água por dia**, o indivíduo vai ingerir **≈8 µg de Bromato todos os dias!** Lembrando que, o Bromato é acumulativo no organismo!

Utiliza-se há mais de 50 anos o NaClO para desinfecção de água potável.

Com certeza a saúde pública não permitiria a sua utilização no tratamento de água potável se acrescentasse 8 µg/L por dia de uma substância considerada cancerígena. Em resumo, **nada mudou na utilização das soluções de hipoclorito de sódio**, por décadas, logo, o produto é seguro e a contaminação de bromato é irrisória.

Veja que os cálculos propostos pelo autor desse review estão corretos, avalie o texto abaixo.

The concentrations of bromate measured in undiluted sodium and calcium hypochlorite solutions are summarized in Table 1. From these results, estimates of the amount of bromate added to drinking water at the maximum use level (MUL) of 10 mg of chlorine (Cl₂) per litre can

Fonte: CANADA, 2016.

*...A partir desses resultados, podem ser calculadas estimativas da **quantidade de bromato adicionado à água potável no nível máximo de uso (MUL) de 10 mg de cloro (Cl₂) por litro...** (grifo nosso)*

A publicação, afirma que, para os cálculos da Tabela 1 a referência **são 10 mg cloro (Cl₂) por litro**, o que corresponde a **10 ppm de CRL (mg CRL/L)**. Logo o valor correspondente a 313 mg de Bromato (313.000 µg de Bromato) acrescentado a água, **refere-se a utilização de 10 ppm de CRL**.

Se utilizarmos 1 ppm CRL, com base nos dados da publicação, teríamos **3,13 mg de Bromato/Kg de NaClO**, seria acrescentado a água para cada **1.000 g de NaClO** o valor de 3.130 µg de bromato, para obter no final 1 ppm de CRL (1 mg CRL/L de água).

Considerando a densidade do NaClO 10% (d = 1,206 g/mL) será acrescentado a água 3,77 mg de Bromato (3.770 µg de bromato/ 1.000 mL de NaClO).

Logicamente, cada 1 ppm de CRL, usando o NaClO indicado na publicação, acrescenta a água 3.770 µg de bromato/ L de água (3,77 µg de bromato/ L de água).

Veja que, no texto a seguir, apresenta uma relação completamente diferente dos dados apresentados na Tabela 1, inclusive com valores errados.

chlorine dose, as summarized in Table 4 below. For example, the use of a 12% sodium hypochlorite solution (i.e., 120 g Cl₂/L) containing a bromate contaminant concentration of 30 mg/L and application of a 1 mg Cl₂/L dose would result in a bromate concentration of 0.25 µg/L in the treated water. If the bromate contaminant concentration in the hypochlorite solution

Fonte: CANADA, 2016.

*Por exemplo, o uso de uma solução de hipoclorito de sódio a 12% (ou seja, 120 g Cl₂/L) contendo **uma concentração de contaminante de bromato de 30 mg/L (300.000 µg/L de NaClO)** e a aplicação de uma dose de **1 mg de Cl₂/L resultaria em uma concentração de bromato de 0,25 µg/L na água. (grifo nosso)***

$$\begin{array}{l} 120.000 \text{ mg CRL} \text{-----} 1.000 \text{ mL de NaClO} \\ 1 \text{ mg CRL} \text{-----} \quad \quad \quad X \qquad \qquad \qquad X = 0,00833 \text{ mL de NaClO} \rightarrow 1 \text{ mg CRL} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 300.000 \text{ µg Bromato} \text{-----} 1.000 \text{ mL de NaClO} \\ X \qquad \qquad \qquad \text{-----} 0,00833 \text{ mL de NaClO} \qquad \qquad \qquad X = 2,499 \text{ µg Bromato} = 2,5 \text{ µg Bromato} \end{array}$$

Logo, a aplicação de uma dose de 1 mg CRL (1 mg Cl₂/L) **resulta na água uma concentração de 2,5 µg Bromato/ L de água e não 0,25 µg Bromato /L na água.**

Outra questão fundamental é que, a produção de NaClO é via eletrólise da água salgada e nas equações disponíveis, indico que leia o “Review Eletrólise da Água Salgada”, não existe nenhuma publicação há mais de 30 anos **que considere a formação de bromato no processo de eletrólise.**

É considerada também justificativa para o bromato não ser gerado pela eletrólise da água salgada, como já citado, em função de apresentar para o elemento químico bromo na forma de brometo (Br⁻), número de oxidação -1, que deve chegar ao bromato

(BrO₃⁻), o número de oxidação mais alto (+5), é impossível alcançar tal estado de oxidação no processo de eletrólise. Para que isso ocorra tem de ser consumido o principal ativo da eletrólise que é o HClO (ácido hipocloroso) como agente oxidante, em resumo a eletrólise da água salgada para gerar “cloro” perderia a sua função.

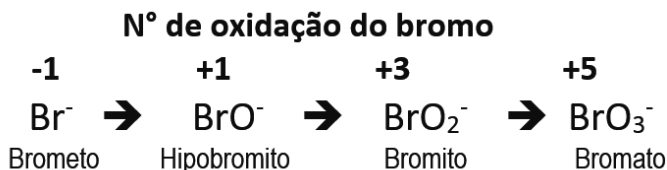


Table 2. Estimated bromate contributions to drinking water from commercially produced hypochlorite solutions (normalized results)

Certification body (type of solution)	Years analysed	Number of samples	Estimated bromate contribution to drinking water at MUL (µg/L)		
			Average	Minimum	Maximum
NSF –NaOCl	2004 – 2011	886	2.5	0.10	26
NSF –Ca(OCl) ₂	2004 – 2011	73	1.8	0.005	4.5
UL –NaOCl and Ca(OCl) ₂	2006 – 2011	147*	2.5	0.3	8

* Of the 147 samples, 142 were sodium hypochlorite and 5 were calcium hypochlorite.

Fonte: CANADA, 2016.

Contribuição estimada de bromato para água potável no MUL (nível máximo de uso) (µg/L)

A imagem a seguir, em parte do texto, apresenta um dos claros motivos, que essa publicação **não é utilizada** como referência bibliográfica a partir de 2016, **os autores afirmam que os dados não representam concentrações reais da água potável**, em resumo, as informações não têm nenhuma validade.

be calculated (i.e., normalized). These normalized results are summarized in Table 2 and indicate that sodium hypochlorite solutions could add, on average, 2.5 µg of bromate per litre of treated drinking water (range = 0.1 to 26 µg/L), with lower concentrations in calcium hypochlorite, when dosed at the MUL. It is important to note that these are estimated concentrations, not actual

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

7

Bromate (October 2016)

measured concentrations found in treated drinking water. If a product is found non-compliant, actions can include withdrawing the product certification, lowering the product’s MUL, making a change to the manufacturing process, or revising the product formulation.

Fonte: CANADA, 2016.

*Esses resultados normalizados estão resumidos na Tabela 2 e indicam que as soluções de hipoclorito de sódio podem adicionar, em média, 2,5 µg de bromato por litro de água potável tratada (intervalo = 0,1 a 26 µg/L), com menores concentrações em hipoclorito de cálcio, quando dosado no MUL. **É importante notar que estas são concentrações estimadas, NÃO CONCENTRAÇÕES DE MEDIDAS REAIS ENCONTRADAS NA ÁGUA POTÁVEL TRATADA. Se um produto for considerado não conforme, as ações podem incluir a retirada da certificação do produto, redução do MUL do produto, alteração no processo de fabricação ou revisão da formulação do produto.***

Chama atenção que surge na Tabela 2 uma 3ª linha com dados de um período diferente “2006-2011”, enquanto os valores apresentados na Tabela 1 e 2 se referem a 2004-2011. Inclusive com número de amostras completamente diferentes, nas quais se baseia para apresentar resultados, um total 147 amostras, das quais 142 referem-se ao NaClO e 5 referem-se ao Ca(ClO)₂. Novamente, o número de amostras do Ca(ClO)₂ (hipoclorito de cálcio) (5) **é pelo menos 28 vezes menor que as amostras de NaClO**, o que estatisticamente para comparação é um erro enorme.

Nessa 3ª. linha da Tabela 2, os resultados apresentados **se referem a duas substâncias químicas completamente diferentes [NaClO e Ca(ClO)₂]**, que se apresentam com concentrações de princípios ativos diferentes, **estado físico também diferente**, mas, os autores criam um nova sigla UL (nível de uso) e apresentam níveis de concentração em µg/L, sem identificar qual substância ou princípio ativo se identifica com aqueles valores, apesar das características químicas das substâncias serem completamente diferentes.

Não existe informação como transformaram os dados da Tabela 1 **para as concentrações dos princípios ativos expressa em mg/Kg** para os **valores da Tabela 2 em µg/L**.

Encontramos a Tabela 5, cujos resultados são completamente contraditórios aos das Tabelas 1 e 2, que envolvem a geração de cloro por eletrólise. Na legenda encontra-se o texto “**Concentração admissível de bromato em água tratada de 3,3 µg/L**”, mas, a própria referência indica que uma concentração máxima aceitável (MAC) de 0,01 mg/L (10 µg/L), como estabelecida para bromato na água potável.

Table 5. Bromate concentration in treated water as a function of bromide concentration in salt used for on-site generation of hypochlorite solutions*

Bromide in water used for brine (mg/L)	Bromate contribution from brine water (µg/L)	Bromate in treated water from salt (µg/L)	Maximum allowable bromide in salt (ppm)
0.0	0.0	3.3	59
0.05	0.1	2.9	52
0.5	1.0	2.0	36
1.0	2.0	1.0	18

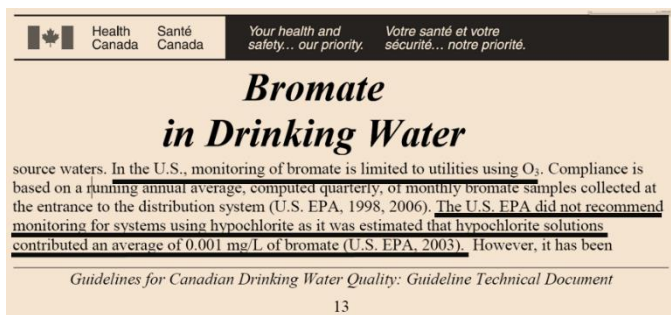
* Allowable bromate concentration in treated water of 3.3 µg/L

Fonte: CANADA, 2016.

A imagem a seguir mostra, como tendenciosa é a publicação CANADA (2016) quanto a formação de bromato correlacionada ao uso de solução de hipoclorito.

Outra referência VON GUNTEN (2003b) apud CANADA (2016), cujo é título é “*Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine*”, também indica que a formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.

Como já citado, se avaliar o processo de eletrólise da água salgada, nota-se que inicialmente se forma cloro gás (Cl_2) o agente oxidante, mas, afirma o texto que o bromato (BrO_3^-) **não é formado quando o cloro gasoso é fabricado!** Logo, em outras fases não é possível oxidar o elemento químico bromo de -1 para +5. Como explicar a presença de bromato nas soluções de hipoclorito.



Fonte: CANADA, 2015 apud CANADA, 2016.

Nos EUA, o monitoramento do bromato é limitado às concessionárias que utilizam O_3 . A EPA dos EUA não recomendou o monitoramento para sistemas que usam hipoclorito, pois foi estimado que as soluções de hipoclorito contribuíram com uma média de 0,001 mg/L de bromato (EPA dos EUA, 2003).

Bromate formation by chlorination is not considered significant under typical drinking water treatment conditions (von Gunten, 2003). However, in the case of hypochlorite solutions, bromate can be formed when bromide, which is naturally present in the chloride salt, is oxidized during the manufacturing process (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromate is not formed when gaseous chlorine is manufactured (Stanford et al., 2011).

A formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável (von Gunten, 2003). No entanto, no caso de soluções de hipoclorito, bromato pode ser formado quando brometo, que está naturalmente presente no sal de cloreto, é oxidado durante o processo de fabricação (Weinberg et al., 2003; Stanford et al., 2013); bromato não é formado quando o cloro gasoso é fabricado (Stanford et al., 2011).

IV.3.2- Conclusão

Em função do que foi apresentado sobre a publicação CANADA (2016) fica muito claro os motivos que levam as pesquisas/publicações após 2016 e a própria IOA (Organização Internacional do Ozônio) **EM NÃO A UTILIZAR**, como uma vantagem competitiva de mercado para reduzir a responsabilidade do ozônio com relação ao bromato.

Os motivos se caracterizam em função das informações que são apresentadas no texto:

→ Os dados **NÃO REPRESENTAM concentrações de MEDIDAS REAIS ENCONTRADAS NA ÁGUA potável tratada;**

→ Diversos ERROS E EQUÍVOCOS nos valores nela citados;

→ A publicação claramente tenta vincular principalmente o NaClO (hipoclorito de sódio) a presença de bromato na água potável;

→ Afirma que, a formação de bromato por cloração **NÃO É CONSIDERADA SIGNIFICATIVA EM CONDIÇÕES TÍPICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL;**

→ Afirma que o bromato (BrO_3) **não é formado quando o cloro gasoso é fabricado!** Logo, em outras fases não é possível alterar o número de oxidação do elemento químico bromo, de -1 para +5.
Como explicar a presença de bromato nas soluções de hipoclorito?

→ A imagem do texto a seguir mostra parte da página 6 da referência CANADA (2016), o texto é claro, cita que as principais fontes da contaminação de água com bromato é **a ozonização na presença de brometos e as soluções de hipoclorito**, não ressaltando qual o hipoclorito (sódio ou cálcio) e não indicando a referência que sustenta a afirmação, pois **não existem referências que indicam tal correlação**. Inclusive cita publicação da USEPA que não indica o monitoramento dos níveis bromato, pois, a formação de bromato por cloração não é considerada significativa em condições típicas de tratamento de água potável.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document

5

Bromate (October 2016)

2012, 2013). The weight of evidence suggests that the ozonation of bromide-containing waters and the use of hypochlorite solutions are the primary sources of exposure to bromate in drinking water.

Fonte: CANADA, 2016.

O peso da evidência sugere que a ozonização de águas contendo brometo e o uso de soluções de hipoclorito são as principais fontes de exposição ao bromato na água potável.

→ Texto da publicação ressalta, **se um produto for considerado não conforme, as ações podem incluir a retirada da certificação do produto**, a redução do MUL (*The maximum use level* - o nível máximo de uso) do produto, a alteração do processo de fabricação ou a revisão da formulação do produto. Em resumo, **nada mudou na utilização das soluções de hipoclorito de sódio**, nas últimas décadas, logo, o produto é seguro e a contaminação de bromato é irrisória e a referência é de dados que foram coletados em até 12 anos passados da época da publicação e **os autores afirmam que os dados não representam concentrações reais da água potável**, em resumo, as informações não têm nenhuma validade.

→ A referência CANADA (2016) ressalta que presença de BROMATO (BrO_3^-) em água potável tratada é vincula a sua formação durante a geração de soluções de hipoclorito usadas para desinfetar a água, indica no texto a referência **Bolyard et al. (1992)**. Mas, para nossa surpresa essa publicação se vincula a formação de **“CLORATO”** e não **“BROMATO”**.

<i>Bromate</i>	<i>For Public Consultation</i>
<p><u>The presence of bromate in treated drinking water</u> can be related to the reaction between naturally occurring bromide in source water and ozone (Haag and Hoigné, 1983), its formation during the generation of hypochlorite solutions used to disinfect water (<u>Bolyard et al., 1992</u>).</p>	
<p><i>Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document</i></p> <p>6</p>	
<p>Bolyard, M., Snyder Fair, P. and Hautman, D.P. (1992). <u>Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection</u>. Environ. Sci. Technol., 26(8): 1663–1665.</p>	

Fonte: CANADA, 2016.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, D.C.: APHA - American Public Health Association. sp. 1998.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st. Edition. Washington, DC: APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environmental Federation. sp., 2005.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22st. Edition. Washington, DC: APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environmental Federation. sp., 2012.

APOLINÁRIO, M. F.; MEIRELES, D. J.; SANTANA, H. F. Estudo da remoção de íons ferro e manganês da água utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. **Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**. v.04. n.04. 2018.

ARVIN, E.; PEDERSEN, L.F. Hydrogen peroxide decomposition kinetics in aquaculture water. **Aquacultural Engineering**. v.64. pp.1-7. 2015.

AZEVEDO, L. G. ALG- **Ânodo e HTH [mensagem pessoal]**. Mensagem recebida por <j.macedo@terra.com.br> em 10 de março de 2021.

BEHQSL. **Ânodo de Sacrifício**. Disponível em: < <https://www.behqsl.com/catalogo/anodo-de-sacrificio-equipos-electrolisis/>>. Acesso em 31 de janeiro de 2022.

BOLYARD, M.; SNYDER, F. P.; HAUTMAN, D. P. Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection. **Environmental Science and Technology**. v.26. n.8. pp.1663–1665. 1992.

BORER, V. **Can hydrogen peroxide be used in swimming pools?** June 7, 2022. Disponível em: <<https://greenyplace.com/can-hydrogen-peroxide-be-used-in-swimming-pools/>>. Acesso em: 15 de junho 2024.

BRADFORD, W. L. **The Differences between On-Site Generated Mixed-Oxidant Solution and Sodium Hypochlorite (aka the Master Features Summary)**. Albuquerque/Novo México: MIOX Corporation 30p. 8 February 2011. Disponível em: <http://cdn2.hubspot.net/hub/312816/file-357588552-pdf/Downloads/technicaldownloads/Master_Feat>. Acesso em 20 de agosto de 2020.

BRASIL. Portaria de Consolidação n.5, de 28 de setembro de 2017, consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília. 03 de outubro de 2017. Seção 1.

BRASIL. Portaria GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília. 07 de maio de 2021. Seção 1.

BURRIDGE, L.; WEIS, J.; CABELLO, F.; PIZARRO, J. Chemical use in salmon aquaculture: a review of current practices and possible environmental effects. **Aquaculture**, v.306, pp.7-23. 2010.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Summary Tables**. Ottawa: Health Canada. 33p. 2018a. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>>. Acesso em 23 de agosto 2022.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Guideline Technical Document** Bromate. Ottawa: Health Canada. 75p. 2018. Disponível em: <<https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-bromate/bromate-2018-final-eng.pdf>>. Acesso em 23 de agosto de 2022.

CANADA. **Bromate in Drinking Water consultation document**. Ottawa: Health Canada. 142p. 2015-11-27. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/bromate-drinking-water/bromate-drinking-water.html#a71>>. Acesso em 27 de outubro de 2022.

CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Bromate**. Ottawa: Health Canada. 72p. October 2016.

CASTILHOS, S. **Emprego de ozonização para o tratamento de efluente têxtil**. Campo Mourão. 53p. Trabalho de Conclusão de Curso [Curso de Engenharia Ambiental] - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

CDC. **Model Aquatic Health Code (MAHC) Disinfection and Water Quality Module CODE Draft Sections for the First 60-day Review**. Washington, D.C.: Department of Health and Human Services / CDC -Centers for Disease Control and Prevention. 27p. February 27, 2012.

CDC. **The Model Aquatic Health Code (MAHC) Annex**. Washington, D.C.: DHHS - U.S. Department of Health and Human Services / CDC -Centers for Disease Control and Prevention. 366p. March 2014.

CDC. **2016 Annex to the Model Aquatic Health Code - Scientific Rationale**. 2nd Edition. Atlanta: DHHS - U.S. Department of Health and Human Services / CDC - Centers for Disease Control and Prevention. July 2016.

CDC. **Annex to the 2018 Model Aquatic Health Code, 3RD Edition / Scientific and Best Practices Rationale**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services // CDC - Centers for Disease Control and Prevention. 256p. 07/18/2018.

CDC. **Annex to the 2023 Model Aquatic Health Code, 4th Edition SCIENTIFIC AND BEST PRACTICES RATIONAL**. Atlanta: CDC - Centers for Disease Control and Prevention / Department of Health and Human Services / U.S. Department of Housing and Urban Development. 249p. February 2023.

CHOI, Y.; BYUN, S-H.; JANG, H-J.; KIM, S-E.; CHOI, Y-J. Comparison of disinfectants for drinking water: chlorine gas vs. on-site generated chlorine. **Environmental Engineering Research**. v.27. n.1. pp.1-14. 2022

CHOWDHURY, S.; ALHOOSHANI, K.; KARANFIL, T. Review Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. **Water Research**. v.5.n.3. 68-109. 2014.

CLAUDI, R.; OLIVEIRA, M. D. Alternative strategies for control of golden mussel (*L. fortunei*) in industrial facilities. IN: Boltovskoy, D. (Ed.). **Limnoperna fortunei - The Ecology, Distribution and Control of a Swiftly Spreading Invasive Fouling Mussel**. New York: Springer. pp.463-476. 2015.

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

COSTA, A. R. **Ozônio como agente fungicida na pós-colheita do mamão (*Caricacapaya L.*)**. Viçosa. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.

DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M. L.; DE LUCA, S. J. **Processos Alternativos de desinfecção da água**. PROSAB EDITAL 2. Rio de Janeiro: RIMA /ABES. 155p. 2001.

DANTAS, A. D. B.; BERNARDO, L. D.; VOLTAN, P. E. N.; KOYAMA, M. H. **Avaliação da eficiência do cloro gerado a partir de sal nas etapas de pré e pós-cloração da água do rio Piracicaba**. In: Congresso ABES/Fenasan 2017. São Paulo. 2017.

DI BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água – Volume 2**. 2ª edição. São Carlos: Rima Editora. 1565p. 2005.

DIAS, V. D. **Radiação ultravioleta e ozônio aplicados como métodos alternativos de desinfecção de efluentes secundários de esgoto sanitário**. São Carlos. 150p. Dissertação [Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento] – Universidade de São Paulo. 2001.

ECHA. **Opinion on the application for approval of the active substance: Hydrogen peroxide // Product type: 5 ECHA/BPC/43/2015**. 2 February 2015. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/documents/10162/5e480ce0-8f18-45f1-b722-71e71fa8b969>>. Acesso em 27 de julho de 2021.

EPA. **Water Treatment Manual: Disinfection**. Wexford, Ireland: EPA - Environmental Protection Agency. 200p. 2011

EXTRA.GLOBO. **Rio 2016 diz que água verde em piscinas foi causada por uso de peróxido de hidrogênio**. 13 de agosto 2016. Disponível em: <<https://extra.globo.com/noticias/economia/rio-2016-diz-que-agua-verde-em-piscinas-foi-causada-por-uso-de-peroxido-de-hidrogenio-19917716.html>>. Acesso em 23 de abril de 2018.

EYKELBOSH, A.; BEAUDET, S. **Float tanks: Considerations for environmental public health**. Vancouver, BC: National Collaborating Centre for Environmental Health. July 2016. Disponível em: <http://www.nccch.ca/sites/default/files/Float_Tanks_Considerations_EPH_July_2016.pdf>. Acesso em 07 de julho de 2021.

FERNANDES, F. C.; COUTINHO, R. **Programa para controle do mexilhão dourado, *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857), nas águas jurisdicionais brasileiras (CT-HIDRO/CNPq)**. Rio de Janeiro: Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM). p.381. 2008. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/174/_arquivos/174_05122008114241.pdf>. Acesso em 26 de agosto de 2019.

FERNANDES, L. V. G. **Estudo da formação de subprodutos halogenados em águas fluviais tratadas com dicloroisocianurato e hipoclorito de sódio para controle do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*)**. Niterói. 93p. Dissertação [Mestrado Química] - Universidade Federal Fluminense. 2009.

FERRARI, A. **Ensaio de Estabilidade – Dicloro Isocianurato de Sódio vs Hipoclorito de Cálcio**. Mauá: SAMA –Saneamento Básico do Município de Mauá / Laboratório. 4p., outubro de 2001.

GARCIA, R. C. D. **Avaliação da substituição do cloro g's pela produção eletrolítica de hipoclorito de sódio in loco em estação de tratamento de água de grande porte**. Uberlândia. 86p. Dissertação [(Mestrado em Qualidade Ambiental)] – Universidade Federal de Uberlândia. 2018.

GLAGLIANOME, S.; BASTOS, C. R. A. **Aspectos físicos e químicos da poluição das águas**. In: **Recuperação da Qualidade das Águas**. São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 17p., 1988.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ, J. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. **Environmental Science and Technology**. v.17. pp.261-267. 1983.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. **Water Research**. v.10. p.377. 1976

ILYAS, H.; MASIH, I.; VAN DER HOEK, J. P. Review Disinfection Methods for Swimming Pool Water: Byproduct Formation and Control. **Water**. v.10.n.797. 29p. 2018a.

JUDD, S.; JEFFREY, J. A. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Research*. v.29. pp.1203–1206. 1995.

KANAN, A.; SELBES, M.; KARANFIL, T. **Occurrence and Formation of Disinfection By-Products in Indoor U.S. Swimming Pools**. In: Recent Advances in Disinfection Byproducts. Editors: XIE, Y.; MITCH, B.; KARANFIL, T.; WESTERHOFF, P. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society. pp.406-430. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282890488_Occurrence_and_Formation_of_Disinfection_By-Products_in_Indoor_US_Swimming_Pools>. Acesso em 21 de agosto de 2020.

KUZNESOF, P. M. **Sodium Dichloroisocyanurate (NaDCC – anhydrous and dihydrate) / Chemical and Technical Assessment (CTA)**. Rome / Italy: FAO - Food and Agriculture Organization. 8p. 2004.

LATIMER, W. M. The oxidation states of elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd ed. New. Englewood Cliffs, N. J. York: Prentice-Hall. p.43. 1952.

LIMA, J. P. V.; BRITO, L. O.; COSTA, W. M.; COSTA, W. M.; GÁLVEZ, A. O. Utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no incremento de oxigênio dissolvido em cultivo de *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931). **Pesquisa Agropecuária Pernambuco**. v.17. n. único. pp. 73-77, jan./dez. 2012.

LIMA, R. S.; CARVALHO, A. A. C.; LIMA, P. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Eficiência de Oxidação do Hipoclorito Comercial, Eletrogerado e Eletrogerado *In Situ*. **Revista Virtual Química**. v.10. n.4. pp.851-862. 4 de julho de 2018.

LIN, S. **Water and Wastewater Calculations Manual**. New York: McGraw-Hill Companies, Inc. 854p., 2001.

LOURENCETTI, C.; BALLESTER, C.; FERNANDEZ, P.; MARCO, E.; PRADO, C.; PERIAGO, J. F.; et al. New method for determination of trihalomethanes in exhaled breath: applications to swimming pool and bath environments. *Analytica Chimica Acta*. v.662. pp.23–30. 2010.

LUCCAS, L. **Controle de qualidade do Hipoclorito de Sódio no Processo de Produção**. Florianópolis. 40p. Trabalho de Conclusão de Curso [Bacharelado em Química] - Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

MACEDO, J. A. B. **Determinação de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Público e de Indústria de Alimentos**, MG. 90p. Dissertação [Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos]. Universidade Federal de Viçosa. 1997.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 4^a. Edição. Belo Horizonte: CRQMG. 944p. 2016.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 3^a. Edição. Belo Horizonte: CRQ-MG. 1052p. 2007.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química**. 2^a. Edição. Belo Horizonte: CRQ-MG. 775p. 2019.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 2^a Edição. Belo Horizonte: CRQ-MG, 997p. 2004.

MACEDO, J. A. B. **Piscina – Água & Tratamento & Química**. Belo Horizonte: CRQ-MG. 180p. 2003.

MAHMOUD, A. **Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B.** São Paulo. 94p. Dissertação [Mestrado em Química] – Universidade de São Paulo. 2006.

MAIERÁ, N. **Piscinas – litro a litro.** São Paulo: Esedra Ltda. 420p. 2009.

MAIERÁ, N. **Piscinas – litro a litro.** 3ª. Edição. São Paulo: Esedra Ltda. 572p. 2021.

MARESIAS. **Oxidante Multição Maresias - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos.** 16/08/18. Disponível em: <<https://maresias.ind.br/wp-content/uploads/2021/01/118-Oxidante-Multiacao-Maresias.pdf>>. Acesso em 05 de dezembro de 2021.

MARESIAS. **Mplus Oxidante Maresias - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos.** 17/08/18. Disponível em: <<https://maresias.ind.br/wp-content/uploads/2020/12/115-Mplus-oxidante.pdf>>. Acesso em 05 de dezembro de 2021.

MARINE SCIENCE. **Seawater Composition.** Revised 8 October 2008. Disponível em: <<https://www.marinebio.net/marinescience/02ocean/swcomposition.htm>>. Acesso em 23 de agosto de 2022.

MARTINS, M. **Molécula do dia – Hipoclorito de Sódio.** 01 de fevereiro de 2013. Disponível em: <<https://digichem.org/2013/02/01/mmolecula-do-dia-hipoclorito-de-sodio/>>. Acesso em 25 de janeiro de 2018.

MATTOS, I. L. SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Revista Química Nova na Escola.** n.19. pp.11-14. Maio 2004.

NERA, L. **Academias investem em alternativas ao cloro nas piscinas.** Equilíbrio e Saúde/Folha de São Paulo. 13 de Janeiro de 2005.

OLIVEIRA, S. Z. **Adaptação de equipamento de geração de gases oxidantes para aplicação na desinfecção de água.** Viçosa. 61p. Dissertação [Mestrado em engenharia agrícola] - Universidade Federal de Viçosa. 2009.

PACHECO, I. S.; GARCIA, R. C. D.; NEVES, A. S. S.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C. Substituição do gás cloro por hipoclorito de sódio produzido in loco em sistema de abastecimento de água: viabilidade econômica e operacional – estudo de caso. **IN: 48° Congresso Nacional de Saneamento da ASSEMAE.** Fortaleza. pp.245-246. Maio, 2018.

PENDERGRASS, A. M.; GRAM, H. F.; STEELE, D. K.; TALLEY, M. K. Water disinfection with a mixed oxidant solution. **Primer Seminario Internacional sobre desinfección con oxidantes mezclados generados in situ.** Lima, Perú: Organización Panamericana de la Salud. Dic.5-12. 1987.

PEREIRA, D.; TARGINO, C. H.; OLIVEIRA, E. C.; et al. **Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-Dourado (*Limnoperna fortunei*) no Brasil.** Brasília: Ministério do Meio Ambiente / Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis / Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 48p. 2018. Disponível em: <http://ibama.gov.br/phocadownload/biodiversidade/mexilhao-dourado/2019/2019-05-14-mexilhao_dourado-v1.pdf>. Acesso em 26 de agosto de 2019.

PERES, F. A. S.; TEIXEIRA, L. A. C.; YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J. C.; MIGUEL, M. A. L. Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. *Química Nova*. v.31. n.7. pp.1851-1855. 2008.

REIFF, F. M. Disinfection of drinking water with mixed oxidant gases generated on-site (MOGGOD). *Bulletin of the Pan American Health Organization*. v.22. n.4. pp.394-415. 1988.

REIFF, F. M. Special Report: Drinking-Water Improvement in the Americas with Mixed Oxidant Gases Generated On-Site for Disinfection (MOGGOD). *Bulletin of the Pan American Health Organization*. v.22. n.4. pp.394-414. 1988.

REIFF, F. M.; WITT, V. M. **Manual de desinfección - Guías para la selección y aplicación de tecnologías de desinfección del agua para consumo humano em pueblos pequeños y comunidades rurales en América Latina y el Caribe**. Serie Técnica nº 30. Washington, D.C.: OPA/DSA – Organización Panamericana de La Salud/División de Salud y Ambiente. 227p. septiembre 1995.

REZENDE, W.; LOPES, F. S.; RODRIGUES, A. S.; GUTZ, I. G. R. A efervescente reação entre dois oxidantes de uso doméstico e a sua análise química por medição de espuma. *Química Nova na Escola*. n.30. pp.66-69. Novembro 2008.

RICHARDSON, S. D.; DEMARINI, D. M.; KOGEVINAS, M.; FERNANDEZ, P.; MARCO, E.; et al. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environmental Health Perspectives*. v.118. n.11. pp.1523–1530. 2010.

RODRIGUES, E. A. M.; MARKS, R. H. Análise da eficiência do tratamento de água utilizando processo oxidativo avançado. IN: 31º Encontro Técnico AESabesp. São Paulo: Associação dos Engenheiros da SABESP/ Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. 24 a 26 de novembro 2020.

RUSSEL, J. B. **Química Geral - Volume 2**. Pearson Universidades. 84p. Janeiro 2000.

SILVA, G. A. B.; SANTOS, W. B.; LOPES, T. S. A.; FERREIRA, W. B.; RODRIGUES, A. C. L. Comparison of commercial disinfectants and an in loco-produced solution: free residual chlorine decay in human supply Waters. **Water Supply ws2021443**. Disponível em: <<https://iwaponline.com/ws/article/doi/10.2166/ws.2021.443/86034/Comparison-of-commercial-disinfectants-and-an-in>>. Acesso em 01 de fevereiro de 2022.

SILVA, A. C. **Degradação de corantes em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro. 181p. Tese [Doutorado Ciências em Engenharia Química] – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, A. M. M. **Efeito antimicrobiano do ozônio no processamento da tilápia do nilo, *Oreochromis niloticus* (LINNAEUS, 1758)**. Mossoró. 74p. Dissertação [Mestrado em Produção Animal] - Universidade Federal Rural do Semi Árido. 2015.

SISTE, C. E.; GIRÃO, E. G.; DUNCAN, B. L. **Manual para Formação e Capacitação de Grupos Comunitários em Metodologias Participativas de Monitoramento da Qualidade da Água - Módulo III: Avaliação Físico-Química. Documentos 135**. Fortaleza: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Embrapa Agroindústria Tropical. 48p., Abril de 2011.

SOMENSI, C. A.; FENDRICH, L. J.; PEREIRA, D.; PEREIRA, L. Avaliação do processo de ozonização em escala piloto: ensaios iniciais para remoção de cor do efluente têxtil como indicador da redução de impactos ambientais. In: XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2007, Foz do Iguaçu, PR. *Anais... XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Foz do Iguaçu, 2007.

TAYLOR, N. I.; ROSS, L.G. The use of hydrogen peroxide as a source of oxygen for the transportation of live fish. *Aquaculture*. v.70. pp.183-192. 1988.

TCHOBANOGLAUS, GEORGE; BURTON, FRANKLIN L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse**. 4th. Ed. Washington, DC: McGraw-Hill Higher Education. 1819p., 2003.

TORRES, A. B.; RAULINO, A. E. S.; LIMA, F. R. S.; APOLIANO, M. L. S.; CAVALCANTE, D. H.; CARMO-E-SÁ, M. V. Preparo de água superoxigenada com peróxido de hidrogênio para uso emergencial em tanques de aquicultura. **Ciência Animal**. v.30. n.3. pp.13-22. 2020.

TROLI, A. C.; IDE NOBOYOSHI. C.; SILVEIRA, PALHANO, F. M. M. S.; MATTA, M. H. R. Trialometas em água tratada, após cloração com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometro de massa, sistema *Purge And Trap*. **IN: 2º Simpósio de Recursos Hídricos do Centro Oeste** - Campo Grande – MS. 23 a 26 de Julho de 2002.

USEPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Washington, D.C.: Office of Water / USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. 30p. April 1999.

USEPA. **Peroxy compounds: Hydrogen Peroxide and Peroxyacetic acid / Environmental Fate Science Chapter**. Washington, D.C.: Office of Water / USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. 35p. July, 12, 2007.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**. v.37. pp.1469-1487. 2003.

WITT, V. M.; REIFF, F. M. **Tecnologías de desinfección del agua para comunidades pequeñas y zonas rurales. La Calidad del agua potable en América Latina**. ILSI Argentina, Organización Panamericana de la Salud e Organización Mundial de la Salud. Washington, D.C: ILSI Press. 222p. 1996.

ZACARIAS, N. A. **Redução de oxigênio molecular em soluções aquosas através da metodologia de modificação de eletrodos**. São Paulo. 145p. Tese [Doutorado em Química] – Universidade de São Paulo. 2007.

ZHANG, K.; SAN, Y.; CAO, C.; ZHANG, T.; CEN, C.; ZHOU, X. Optimising the measurement of peracetic acid to assess its degradation during drinking water disinfection. **Environmental Science and Pollution Research**. v.27. n.27. pp.34135–34146. 2020.