



AVALIAÇÃO DO USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA DIMINUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO RESIDUAL LIVRE EM ÁGUAS DE PISCINA DE USO RECREATIVO

Caique Marques Mattos ¹
Daniel Cesar Bispo Santos *
Hugo Santana Costa

Orientadores: Prof.^a Esp. Thais Taciano dos Santos e Prof. Dr. Fabio Rizzo de Aguiar

RESUMO

O cloro, adicionado às piscinas, na forma de hipoclorito de sódio ou de hipoclorito de cálcio, em concentrações acima das estipulas, pode representar um risco à saúde dos usuários. Além de participar de reações envolvendo a matéria orgânica dispersa na água durante o uso. Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar o uso de peróxido de hidrogênio (Oxidante Multiação Maresias concentração de 50%) para diminuição da concentração de cloro residual livre (CRL) em águas de piscina de uso recreativo. Ao final dos ensaios, notou-se uma diminuição da concentração de CRL nos casos considerados válidos, entretanto, com a inexistência de dados referentes às amostras sem o tratamento com H₂O₂, não foi possível a determinação da taxa de degradação do CRL.

Palavras-chave: Qualidade da água. Piscinas. Peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Chlorine, added to swimming pools, in the form of sodium hypochlorite or calcium hypochlorite, in concentrations above those stipulated, may pose a risk to the health of users. In addition, it participates in reactions involving organic matter dispersed in water during use. In this context, the present work seeks to evaluate the use of hydrogen peroxide to decrease the concentration of free residual chlorine (FRC) in swimming pool water. At the end of the tests, a decrease in the concentration of FRC was noted in the valid cases, however, the lack of data – referring to the observation without H₂O₂ treatment – impeded the determination of the rate of FRC degradation.

Keywords: Water quality. Pools. Hydrogen peroxide.

¹ Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina

Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil *
dcbispo29@gmail.com

Recebido em: 02/12/2022

Apresentado à banca em: 07/12/2022

1. INTRODUÇÃO

Piscinas são ambientes de trabalho, de práticas desportivas, de lazer e diversas outras finalidades. Tanques particulares são vistos, em primeiro momento, como um local de entretenimento onde se reúnem crianças, parentes e amigos. A NBR 9.819 de maio de 1987 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) classifica as piscinas de acordo com vários critérios. A classificação é importante porque nos permite classificar os diferentes de tipos de piscinas e a finalidade a que se destinam:

- Pública: Destina-se ao público em geral. As normas para piscinas públicas são mais abrangentes e severas. Ex.: Centro comunitários.
- Coletivas: Destinadas ao uso exclusivo dos associados de uma entidade.
- De hospedaria: Destinadas ao uso de hóspedes.
- Residenciais coletivas e privadas: coletivas de residentes permanentes e residencial de familiares.

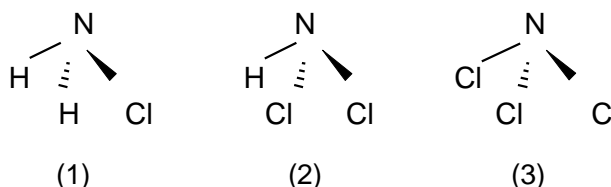
É evidente que principalmente nas piscinas públicas onde se reúnem várias pessoas, a água fica sujeita a presença e circulação de substâncias e microrganismos que a contaminam podendo até transmitir doenças. A água de piscina precisa ter qualidade semelhante à da água para consumo humano, não só pela possibilidade de bebida accidental da água pelos banhistas, mas também porque essa água fica em contato com a pele que também possui a capacidade de absorver compostos. Por conta disso, fica imprescindível o acompanhamento e tomada de medidas preventivas e corretivas da qualidade desses corpos de água. A água de piscina deve, então, ser tratada para não produzir irritação nos olhos e mucosas dos banhistas, não corroer equipamentos, cimento ou argamassa e não depositar incrustações sobre as superfícies submersas. A água tratada deve seguir os seguintes parâmetros: os valores de pH entre 7,2 e 7,8; a alcalinidade total, com concentração de íons OH^- entre 80 e 120 ppm; e a dureza cálcica, entre 200 e 400 ppm de íons Ca^{2+} . (ABNT, 2016 e ABNT, 1990).

Uma das formas para controle de microrganismos nesses ambientes passa pela adição de cloro – na forma de hipoclorito de sódio (NaClO). Entretanto, o cloro apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, porque forma compostos tóxicos, corrosivos e/ou fortemente oxidantes sendo necessárias medidas de segurança específicas para a sua manipulação. Nesse cenário, a concentração de cloro residual

livre deve ser mantida entre 1 e 3 ppm, de cloro livre. (ABNT, 2016 e ABNT, 1990).

Além disso, da reação do cloro com nitrogênio – de origem amoniacal (orgânico ou inorgânico) excretados no suor, urina etc. – são formados compostos denominados cloraminas, compostos formados por átomos de cloro ligados a um átomo de nitrogênio proveniente da amônia (NH_3), Figura 1.

Figura 1: Representação das cloraminas – monocloramina (1), dicloramina (2) e tricloramina (3)

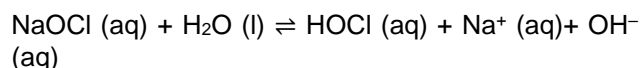


As cloraminas são compostas com alto poder oxidativo, porém com poder de desinfecção menor quando comparado ao do cloro ativo. E, em altas concentrações, esses resíduos podem ser nocivos à saúde e adicionar características indesejadas à água como alteração no odor, viscosidade e coloração. De acordo com a NBR, a concentração das cloraminas não pode ultrapassar 0,6 ppm (ABNT, 2016 e ABNT, 1990).

Outros subprodutos notáveis da presença de cloro nas piscinas são os organoclorados – potencialmente cancerígenos – formados pela reação desse com compostos orgânicos aromáticos policíclicos (RICHTER *et al.*, 1991). As principais substâncias que podem se formar nessas reações são trihalometanos (THM), que incluem o clorofórmio, o diclorobromometano, dibromoclorometano e o bromofórmio. A soma das quantidades desses quatro compostos constitui um índice de qualidade, denominado THMs Totais, cujo limite de qualidade para a água potável é de 100 $\mu\text{g/L}$ (BRASIL, 1990). Também os ácidos haloacéticos (AHA), como o ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético e ácido dibromoacético, podem aparecer como subprodutos da cloração. A formação dos subprodutos é influenciada pelo tipo e concentração da matéria orgânica presente na água, pela dose de desinfetante utilizada, pelo tempo de contacto do desinfetante com a água, pelo pH da água (a formação é favorecida entre 10% e 20% em meio alcalino), pela temperatura da água e pela concentração de carbono orgânico total (COT) na água, concentrações inferiores a 4 mg/L COT não favorecem o aparecimento de THMs (OMS, 2004).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2004) O cloro é o reagente mais

utilizado para a desinfecção da água, uma vez que conjuga o seu elevado poder oxidante com a sua capacidade de se manter em solução com uma estabilidade que permite a manutenção de um teor residual. A ação antimicrobiana do cloro e dos seus derivados é devida principalmente à formação do ácido hipocloroso (HOCl), que se forma quando se adiciona à água, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio (Equação 1).

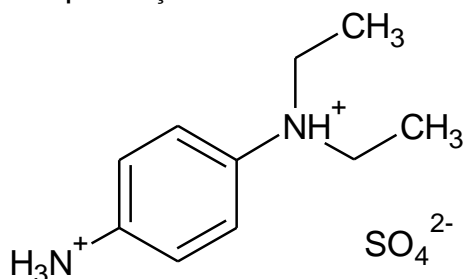


(Equação 1)

O ácido hipocloroso formado, também designado de “cloro livre ativo”, é um desinfetante mais poderoso que o íon hipoclorito, também designado de “cloro livre potencial”, nas mesmas condições de tempo de contacto e dosagem, pelo que é crucial a correta seleção do pH e o seu controle num processo de desinfecção (RODIER *et al.*, 2009). Considera-se assim, que o cloro residual livre (CRL) presente numa água submetida à desinfecção com cloro ou seus derivados, é a medida conjunta das concentrações de ácido hipocloroso e dos íons hipoclorito.

A determinação da presença de cloro através de espectrofotometria de absorção molecular em amostras de águas, realizada neste trabalho, tem por referência o método no descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW)*, método analítico “4500–Cl G. – DPD Colorimetric Method” (APHS, 2012), segundo o que, o CRL reage com a DPD – sulfato de *N,N*-dietil-*p*-fenilenodiamônio (Figura 2), produzindo um composto de coordenação cor rosa.

Figura 2 – Representação da estrutura do DPD



Com essas informações, foi pensado um método de determinar a quantidade de CRL, em águas de piscina de uso recreativo, antes e após a adição de peróxido de hidrogênio (Oxidante Multiação Maresias, concentração de 50%) e, assim, avaliar a eficácia desse oxidante

na diminuição dos teores de CRL nesses corpos de água.

2. METODOLOGIA

Para a realização do presente trabalho, foram utilizados os materiais e métodos descritos a seguir.

2.1. MATERIAIS

Durante os ensaios laboratoriais, foram necessários: balões volumétricos de 10 e de 100 mL, pipetas Pasteur, pipetas automáticas de 100 e de 1000 µL, cubetas de poliestireno com 10 mm de percurso ótico, béqueres e outros itens comuns de laboratório.

As substâncias utilizadas foram: sulfato de *N,N*-dietil-*p*-fenilenodiamônio (DPD), solução aquosa de hipoclorito de sódio a 12% (m/V) e peróxido de hidrogênio a 200 volumes.

Além disso, a amostra de água de piscina analisada foi recolhida em um frasco âmbar, com 1 L de capacidade devidamente higienizado, no dia 07 de agosto de 2022, de uma das piscinas recreativa e mantida ao abrigo da luz, até e durante os intervalos entre as análises laboratoriais.

2.2. MÉTODOS

De acordo com Pires (2016), o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção ($\lambda_{\text{MÁX}}$) do complexo cloro-DPD é de 515 nm. Mas, como nossos equipamentos e amostras são diferentes, foi necessário realizar a determinação desse comprimento de onda.

Uma vez conhecido o valor de $\lambda_{\text{MÁX}}$, foi possível analisar as soluções-padrão do complexo cloro-DPD e, por meio delas, estabelecer a correlação linear dos dados analíticos, Absorbância (A) em função da concentração de cloro, em ppm. Para isso, foram pesadas alíquotas de DPD, 0,1 g, que foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos 10 mL e sobre as quais foram adicionadas quantidades determinadas da solução de NaClO, o volume dos balões foram completados com água destilada, contemplando as concentrações num intervalo de $1,66 \times 10^{-4}$ a $8,33 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de cloro. Para a preparação do Branco da análise: em um balão volumétrico de 10 mL adicionou-se o indicador DPD (0,1 g) e completou-se com água destilada.

As amostras para determinação do CRL foram preparadas adicionando-se cerca de 0,1 g de DPD em balões volumétricos de 10 mL, usando água da piscina como solvente.

Para os ensaios de potencial degradação do CRL pelo H₂O₂, foram preparadas cinco soluções.

Em balões volumétricos de 10 mL, foram adicionados cerca de 0,1 g de DPD e volumes crescentes de H₂O₂ – 1, 2, 3 4 e 5 mL – completando-se o volume com água da piscina.

Todas as soluções amostras foram analisadas no EAM e a concentração de CRL em cada uma delas, determinada por comparação da absorbância com a curva analítica, contra o branco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. DADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

As análises realizadas permitiram determinar que, nas condições experimentais ensaiadas, o $\lambda_{\text{MÁX}}$ foi de 509 nm – sendo coerente com a cor apresentada pelo complexo cloro-DPD (Figura 3). Esse valor foi, então, utilizado para das leituras visando a construção das curvas analíticas.

Figura 3: amostra de solução do complexo DPD-cloro



A partir dos valores de absorbância em função da concentração, em mol L⁻¹, de cada uma das soluções-padrão planejadas (Figura 4), foi possível obter a curva analítica (Figura 5) com excelente linearidade – $R^2 = 0,9996$ – o que permite a quantificação do CRL nas amostras de ensaio.

Figura 4: Soluções- padrão

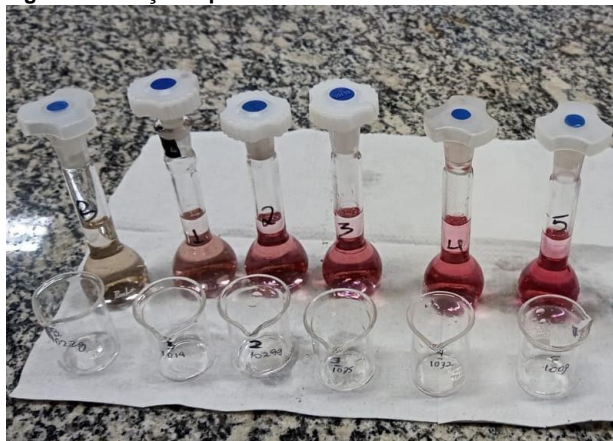
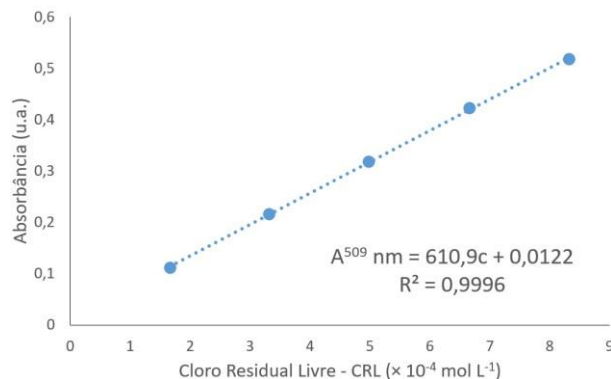


Figura 5: Curva analítica



3.2. ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Seguindo a metodologia descrita, foram preparadas as cinco soluções para a quantificação do CRL na amostra de água de piscina (Figura 6) e cinco soluções em que, para além de alíquotas da amostra, houve adição de H₂O₂ (Figura 7).

Figura 6: amostras sem adição de peróxido de hidrogênio

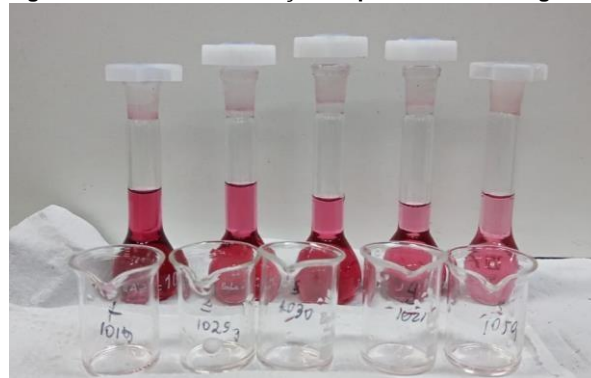
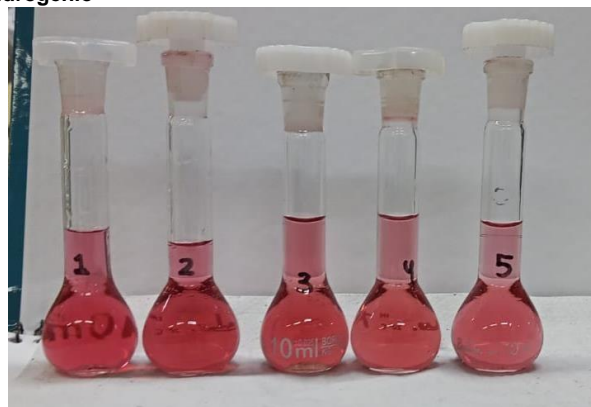


Figura 7: amostras em que foi adicionado peróxido de hidrogênio



Todas as soluções-amostra preparadas apresentaram a coloração característica do complexo cloro-DPD, indicando a presença desse elemento. Na sequência, todas as amostras foram lidas no EAM, a 509 nm, permitindo assim, o cálculo do CRL.

As análises das soluções-amostra, sem adição de peróxido, resultaram em valores de absorvância iguais a 3 – que é o limite superior de operação do equipamento. Esse fato não permitiu a determinação da concentração de CRL nessas amostras.

A Tabela 1 traz os valores para a concentração de CRL determinados nas amostras em que houve adição de H₂O₂. E, como pode-se notar, ao aplicar a metodologia adotada neste trabalho, os valores de CRL nas amostras em que houve adição de 4 e de 5 mL do H₂O₂ resultaram negativos e, por isso, não foram considerados válidos.

Tendo em vista que a adição de H₂O₂ promove a diluição do cloro presente na água da piscina, em 90%, 80% e 70% – para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente – foi necessário calcular a concentração de CRL, descontando o efeito da diluição (Tabela 1).

Tabela 1: concentração de CRL e concentração de CRL corrigida nas amostras de água com adição de H₂O₂

Amostra	[CRL] (×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	[CRL] _{corrigida} (×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)
1	2,91	3,23
2	1,69	2,11
3	1,07	1,53
4	-1,20	-
5	-1,41	-

Com base nos resultados, observou-se que a adição de peróxido de hidrogênio – nas quantidades indicadas, nas amostras 1, 2 e 3 – resultou em uma diminuição da concentração de CRL nos casos considerados válidos, entretanto, a inexistência de dados referentes às amostras sem o tratamento com H₂O₂ impedem também a determinação da taxa de degradação do CRL.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo geral desse trabalho, avaliar a eficácia do H₂O₂ na diminuição da concentração de CRL em amostras de água de piscina, não foi atingido.

Os ensaios realizados permitem observar que o agente oxidante promove a diminuição da concentração de CRL, porém não permitem quantificar essa diminuição. Assim, ainda são necessários testes quantitativos comprobatórios

Futuramente, este trabalho pode ser retomado, levando em consideração as necessidades apontadas, bem como o uso de outras matrizes cloradas e um maior número de

ensaios replicados. Além do que se faz necessário um estudo preditivo da quantidade de H₂O₂ (Oxidante Multiação Maresias concentração de 50%), necessária para manter a concentração de CRL entre 1 e 3 ppm em uma amostra.

5. AGRADECIMENTO

Agradecemos a Deus, aos nossos familiares, ao Centro Paula Sousa, a Etec Irmã Agostine, assim como a todos os funcionários da unida, a banca, assim como aos professores por todo o apoio e ensinamento, em especial ao Prof. Dr. Fabio Rizzo de Aguiar e a Prof.^a Thais Taciano dos Santos, por toda orientação que nos foi prestada neste ano adverso. MUITO OBRIGADO.

REFERÊNCIAS

- American Public Health Association (APHS). Standard methods for the examination of water and wastewater.* American Water Works Association; Water Environment Federation. Washington, D.C; American Public Health Association; 22 ed; 2012. [1000] p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBB 11238- segurança e higiene em piscinas. São Paulo, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10818 – Qualidade da água de piscina- São Paulo, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9.819 – Piscina - Classificação São Paulo, 1987.
- BRASIL. PORTARIA Nº 36, 1990, Ministério da Saúde. Brasília. 1990
- GREENBERG, F. G. V. Molecular Analysis of the Smith-Magenis Syndrome: A Possible Contiguous Gene Syndrome Associated with del(17)(p11.2). 1991.
- Livro: Maierá, N. - **Piscina Litro a Litro/ Nilson Maierá** - 2.ed. revisada e ampliada 2009
- Livro: Richter. A. J. M. A. N. - **Tratamento de Água: Tecnologia atualizada**
- PIRES, E. M. S. D. C. R. **Comparação dos métodos de análise utilizados para a determinação de cloro residual livre na água destinada ao consumo humano, pelos analisadores online, fotômetros portáteis e espectrofotômetro UV-VIS** Monografia de Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra. 2016

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., et al.
(2009). p.

[Trac tendências em química analítica](#), 2012 - **Análise de cloraminas inorgânicas em água**

FISPQ-118: **Produto Oxidante Multição Maresias**.
Revisão 03; 2018. conforme NBR 14275-4; 2014