



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA**

**ANA PAULA PINHO VIEBRANTZ**

**DETERMINAÇÃO DE CLORAMINAS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO**

**FORTALEZA**  
**2021**

ANA PAULA PINHO VIEBRANTZ

DETERMINAÇÃO DE CLORAMINAS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Elisane Longhinotti  
Coorientadora: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

V711d Viebrantz, Ana Paula Pinho.

Determinação de cloraminas em água para consumo humano / Ana Paula Pinho  
Viebrantz. – 2021.  
38 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro  
de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

1. Cloraminas. 2. Método DPD Colorimétrico. 3. Qualidade da água. I. Título.

CDD 540

---

ANA PAULA PINHO VIEBRANTZ

DETERMINAÇÃO DE CLORAMINAS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Elisane Longhinotti  
(Orientadora pedagógica)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa  
(Orientadora Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  
(NUTEC)

---

Dra. Renata de Oliveira Silva  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  
(NUTEC)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à pessoa mais importante da minha vida, minha companheira, confidente, amiga e apoiadora de todos os meus projetos, minha mãe, Marlene. Essa caminhada só foi possível através de seu carinho e apoio, muito obrigada por tudo, amo você incondicionalmente.

Ao meu pai, Joni, pela nossa aproximação ao longo dos últimos anos. Por todas as palavras de conselho, conversas, cruzadinhas e por sempre me incentivar a seguir o caminho do bem, eu te amo cada dia um pouco mais.

Agradeço ao meu padrasto, Laércio, que esteve comigo nos momentos bons e ruins da minha vida, sempre me cuidando e se preocupando comigo, obrigada por tudo.

Aos meus avós, Rovená e Carlinhos (in memoriam), que estiveram comigo desde pequena. Vibraram comigo o ingresso na Universidade e sempre me ofereceram ajuda e compreensão, gratidão eterna.

Ao meu namorado, Vinícius, que foi mais que um companheiro durante todo o desenvolvimento deste projeto, me dando apoio e suporte. Obrigada pela paciência nos dias difíceis, te amo.

Às minhas orientadoras, Elisane e Luciana, pelos direcionamentos e pela disposição em ajudar sempre que precisei, agradeço pela oportunidade de tê-las como orientadoras neste trabalho.

Sou grata também à empresa AMBEV e ao NUTEC, que me deram oportunidades de vivenciar, como estagiária, as rotinas e os desafios que caberão a mim como profissional da área de Química.

Também agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e à Universidade Federal do Ceará (UFC), por me acolherem e proporcionarem aprendizados ao longo de todo o curso de Química.

*“Quando alguém evolui, evolui tudo que está à sua volta”. (Paulo Coelho)*

## RESUMO

A qualidade do abastecimento de água para consumo humano nas grandes cidades é de extrema importância para a manutenção da saúde pública. Portanto, alguns parâmetros analíticos e físico-químicos são estipulados pela Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de setembro de 2017, de modo a garantir a qualidade da água disponibilizada à população. Devido a isso, este estudo teve como objetivo a implementação do método analítico DPD Colorimétrico 4500-Cl G, descrito no Standard Methods for the examination of water and wastewaters. Visando a quantificação de cloraminas, como cloro combinado, em amostras de água para consumo humano. Sendo preparada uma curva de calibração dentro dos limites estipulados pelo método utilizado, resultando em um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,999. Nos ensaios realizados através da curva desenvolvida, verificou-se que todas as amostras de água analisadas, apresentaram teores abaixo do valor máximo permitido (VMP) de cloraminas, como cloro combinado, em concordância com a PRC N°5. No entanto, 90% delas não atenderam ao limite mínimo de cloro livre, que garante a qualidade de desinfecção da água para o consumo humano. Por isso, pôde-se atentar para uma deficiência na cloração da água das amostras analisadas. Dessa maneira, conclui-se que foi possível a implementação de análise de quantificação de cloraminas em laboratório, por meio do método analítico DPD colorimétrico. Sendo que as concentrações de cloraminas, como cloro combinado, nas amostras analisadas estão de acordo com a portaria vigente.

**Palavras-chave:** Cloraminas. Método DPD Colorimétrico. Qualidade da água.

## ABSTRACT

The quality of water supply for human consumption in big cities is extremely important for the maintenance of public health. Therefore, some analytical and physical chemical parameters are stipulated by Consolidation Ordinance N°5, of September 28, 2017, in order to guarantee the quality of the water made available to the population. Because of this, this study aimed to implement the analytical DPD Colorimetric method 4500-Cl G, described in the Standard Methods for the examination of water and wastewaters. Aiming at the quantification of chloramines as combined chlorine in water samples for human consumption. A calibration curve was prepared within the limits stipulated by the method used, resulting in a determination coefficient ( $R^2$ ) of 0.999. In the tests carried out through the developed curve, it was verified that all the analyzed water samples presented contents below the maximum allowed value (VMP) of chloramines as combined chlorine, in agreement with PRC N°5. However, 90% of them do not meet the minimum limit of free chlorine that guarantees the quality of water disinfection for human consumption. Therefore, it was possible to notice a deficiency in the chlorination of water in the analyzed samples. Thus, it is concluded that it was possible to implement analysis of quantification of chloramines in the laboratory, using the colorimetric DPD analytical method. Since the concentrations of chloramines, such as combined chlorine, in the analyzed samples are in accordance with the current ordinance.

**Keywords:** Chloramines. DPD Colorimetric Method. Water Quality.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de formação do clorofórmio através de compostos orgânicos. . . . .	21
Figura 2 – Produtos da reação DPD-Cloro . . . . .	22

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comparação do poder desinfectante do ácido hipocloroso, íon hipoclorito e monocloramina. . . . .	18
Gráfico 2 – Gráfico da curva característica de Breakpoint. . . . .	19
Gráfico 3 – Curva de calibração de cloro livre plotada no espectrofotômetro. . . . .	27
Gráfico 4 – Concentração de cloro livre contra absorbância nas amostras de água. . . . .	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempos de Reação para 99% de conversão de Cloro Livre em Monocloramina a 25 °C . . . . .	16
Tabela 2 – Compostos nitrogenados encontrados em águas em mg/L. . . . .	18
Tabela 3 – Análise das absorvâncias (nm), contra o tempo (min.) em cinco pontos definidos. . . . .	26
Tabela 4 – Parâmetros das curvas de calibração do método DPD Colorimétrico. . .	27
Tabela 5 – Análises de cloro combinado para águas subterrâneas em mg/L. . . . .	29
Tabela 6 – Análises de cloro combinado para águas tratadas em mg/L. . . . .	30
Tabela 7 – Correlação entre pH e condutividade de algumas amostras de água. . .	31
Tabela 8 – Tempo de contato Cloro Residual Livre. . . . .	37
Tabela 9 – Tempo de contato Cloro Residual Combinado. . . . .	38

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	12
2	OBJETIVOS . . . . .	13
2.1	Objetivo geral . . . . .	13
2.2	Objetivos específicos . . . . .	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	14
3.1	Propriedades Físico Químicas do Cloro . . . . .	14
3.2	Propriedades Físico Químicas das Cloraminas . . . . .	14
3.2.1	<i>Monocloraminas</i> . . . . .	15
3.2.2	<i>Dicloraminas e Tricloraminas</i> . . . . .	17
3.3	Cloração e Cloraminação . . . . .	17
3.3.1	<i>Cloração através da curva de Breakpoint</i> . . . . .	19
3.4	Tratamento de água . . . . .	20
3.5	Legislação Brasileira . . . . .	21
3.6	Características do Método DPD Colorimétrico . . . . .	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	23
4.1	Reagentes Químicos . . . . .	23
4.2	Equipamentos . . . . .	24
4.3	Metodologia Analítica . . . . .	24
4.4	Determinação de cloraminas pelo método DPD Colorimétrico . . . . .	24
4.5	Construção da curva de calibração em espectrofotômetro . . . . .	25
4.6	Análise de cloraminas em água . . . . .	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	26
5.1	Curva de Calibração . . . . .	26
5.2	Análise de cloraminas em água . . . . .	28
6	CONCLUSÃO . . . . .	33
	REFERÊNCIAS . . . . .	34

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução dos sistemas de abastecimento de água deu-se quando foi efetivamente iniciada a utilização de cloro para inativar patógenos e assim desinfetar a água para consumo humano. A partir deste feito muitas doenças, que antes geravam grandes epidemias, diminuíram ou quase erradicaram as mortes oriundas de infecções advindas de microorganismos contidos nas águas utilizadas pela população (MCGUIRE, 2013).

A cloração da água é visivelmente uma das descobertas com mais impacto no mundo moderno, sendo constantemente citada em artigos e revistas devido à contribuição significativa no aumento da expectativa de vida da população ao longo dos anos. No entanto, com a utilização de cloro em larga escala no tratamento de água, problemas de supercloração se tornaram recorrentes e indesejáveis, como o forte odor e gosto característico. Além de estudos realizados demonstrarem que altas concentrações de cloro livre em águas contendo matéria orgânica produziam subprodutos cancerígenos, como os trihalometanos .(WANG; DENG; LIN, 2007)

Como alternativa para esses impasses, as cloraminas começaram a ser amplamente utilizadas em estações de tratamento de água em um processo chamado cloraminação, onde amônia é adicionada com o cloro à água. No entanto, o excesso de amônia em água poderia causar o crescimento de bactérias nitrificantes bem como encarecer o processo de tratamento de água se não controlado (ROY; MCEVOY; KHAN, 2020) .

Nesse cenário, foi então amplamente difundida a técnica da curva de breakpoint, para se obter um maior nível de desinfecção e capacidade da operação. Sendo, portanto, essencial até os dias atuais o monitoramento de compostos clorados para a qualidade da água fornecida a população de modo que não traga nenhum malefício a saúde, sobretudo a longo prazo (WEI; BOSTON; MORRIS, 1974).

A preocupação em fazer um tratamento de água realmente efetivo cresceu e vem crescendo ainda mais ao longo dos anos, aumentando assim os parâmetros a serem avaliados quando falamos de qualidade de água potável. No Brasil, a regulamentação dessas águas é feita através da Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017 (PRC Nº 5), regida pelo Ministério da Saúde.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo a implementação do método analítico DPD Colorimétrico 4500-Cl G, descrito no Standard Methods for the examination of water and wastewaters, em laboratório de análises de água.

### **2.2 Objetivos específicos**

Construir uma curva de calibração analítica em espectrofotômetro UV-VIS, que possibilite quantificar as espécies desejadas.

Determinar a concentração de cloraminas, como cloro combinado, nas amostras de água analisadas.

Verificar se os resultados obtidos nas análises realizadas estão de acordo com os limítrofes mínimos e máximos de acordo com a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017.

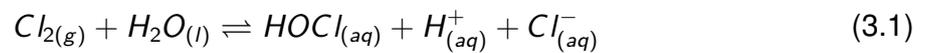
Contribuir ao laboratório, de modo a oferecer aos clientes, a análise de quantificação de cloraminas em água, como cloro combinado, prevista na PRC Nº 5.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Propriedades Físico Químicas do Cloro

O cloro ( $\text{Cl}_2$ ) é um gás amarelo-esverdeado com odor característico e muito reativo encontrado na natureza combinado a outros elementos e podendo também ser obtido através da síntese eletrolítica do cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) (SCHMITTINGER, 2000).

Por se tratar de um elemento bastante eletronegativo, ele é um bom agente oxidante que em contato com água e em pH maior que 4 produz o ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) ilustrado em (3.1) e (3.2). A medida que a temperatura e pH aumentam ele dissocia-se em íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) como mostrado em (3.3).



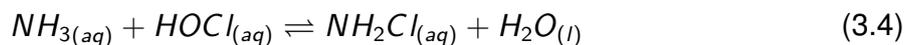
A combinação de ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) e hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) em água, em pH 6,5 a 8,5, é chamada de cloro livre, sendo o primeiro o mais germicida dos dois, devido a sua carga neutra e seu relativo baixo peso molecular fazendo com que ele consiga penetrar mais fácil nas paredes celulares de matérias orgânicas presentes na água (BRANDT *et al.*, 2017).

A força iônica da água também tem forte influência na proporção  $\text{HOCl}:\text{OCl}^-$  encontrada na água. De acordo com estudos de Ujihara *et al.* (2016) que demonstram que, sob mesmas condições, nas águas com elevada força iônica a dissociação de  $\text{HOCl}$  em  $\text{OCl}^-$  é aumentada, levando a uma maior proporção de íon hipoclorito presente.

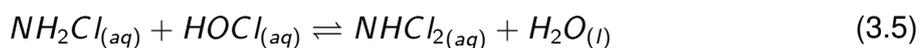
O cloro, em temperatura e pH's adequados, pode reagir com diversos compostos, no entanto, os compostos nitrogenados, como as cloraminas, possuem particular importância quando falamos em desinfecção.

#### 3.2 Propriedades Físico Químicas das Cloraminas

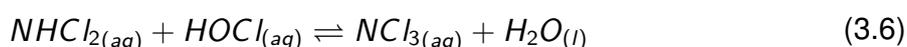
Segundo White's Handbook (2010), as cloraminas são compostos inorgânicos obtidos a partir da reação do ácido hipocloroso com amônia em água, sob a nomenclatura de cloro combinado, formando a monoclорamina, dicloramina ou tricloramina, de acordo com as equações (3.4),(3.5) e (3.6) .



(monocloramina)



(dicloramina)



(tricloramina)

### 3.2.1 Monocloraminas

Estequiometricamente, a formação de monocloramina (3.4) envolve a reação de 1 mol de HOCl com 1 mol de amônia (1:1). Considerando a proporção Cl<sub>2</sub>:N em massa atômica temos 70,906/14 = 5,06 ou cerca de uma razão de 5:1. Segundo Weil e Morris (1949), é favorecida a formação das monocloraminas através de uma reação bimolecular do ácido hipocloroso (HOCl) com amônia (NH<sub>3</sub>) em detrimento do íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>).

A taxa de formação das monocloraminas é dependente diretamente do pH do meio, das concentrações dos reagentes e também da temperatura. A reação de formação das monocloraminas (3.4) é uma reação de primeira ordem em relação aos reagentes e de segunda ordem global como mostrado em (3.7) (QIANG; ADAMS, 2004).

$$v = k[NH_3]^1 \cdot [HOCl]^1 \quad (3.7)$$

A forte dependência do pH não é surpresa desde que o HOCl é um ácido fraco e o NH<sub>3</sub> é uma base fraca. A 25 °C, HOCl possui um valor de pKa a cerca de 7,54 e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tem um pKa de 9,25. Por isso, HOCl predomina sob valores de pH menores que 7,54, enquanto NH<sub>3</sub> predomina sob valores de pH acima de 9,25, então não há um valor de pH em que ambas as espécies dominem (WEIL; MORRIS, 1949).

A maior taxa de reação ocorrerá quando o produto da concentração dos reagentes for máxima. Pelo cálculo da relação entre os pK's dos reagentes mostrado em (3.8) pode-se observar em qual pH esta máxima ocorre.

$$pH = \frac{7,54 + 9,25}{2} = 8,40 \quad (3.8)$$

De acordo com os estudos citados acima de Zhimin e Craig (2004), que analisaram a velocidade da reação em função da temperatura, um valor aproximado da constante de velocidade (k) foi encontrado considerando apenas a fração HOCl:NH<sub>3</sub> no sistema e ignorando a força iônica da água analisada. Os valores são mostrados na Tabela 1

Tabela 1 – Tempos de Reação para 99% de conversão de Cloro Livre em Monocloramina a 25 °C

pH	Tempos de Reação (s)
4,0	321
5,0	32,2
6,0	3,31
7,0	0,42
8,0	0,13
8,4	0,12
9,0	0,15
10,0	0,63
11,0	5,44
12,0	53,6

Fonte: Zhimin Qiang, Craig D. Adams, (2004).

A concentração das espécies, proporção de cloro na água e a quantidade de compostos nitrogenados, também influencia na taxa da formação das monocloraminas. Em comparação aos experimentos citados, os tempos de reação indicados na Tabela 1 foram determinados através de altas concentrações de cloro na água reagindo com excesso de amônia. A reação é consideravelmente lenta a baixas concentrações de cloro e em altas proporções de cloro: nitrogênio, típico de águas potáveis tratadas (WHITE'S HANDBOOK, 2010).

### 3.2.2 **Dicloraminas e Tricloraminas**

A formação de dicloramina, assim como a monocloramina, também é muito dependente das condições de pH, concentração e, em menor escala, da temperatura do meio. Em pH's de 7 a 8 e razões molares menores de 5:1 a sua formação é bem mais lenta comparado a monocloramina. Além disso, a cinética e o equilíbrio da reação não favorecerem sua formação (SHULGA; DALAI; DEVI, 2020).

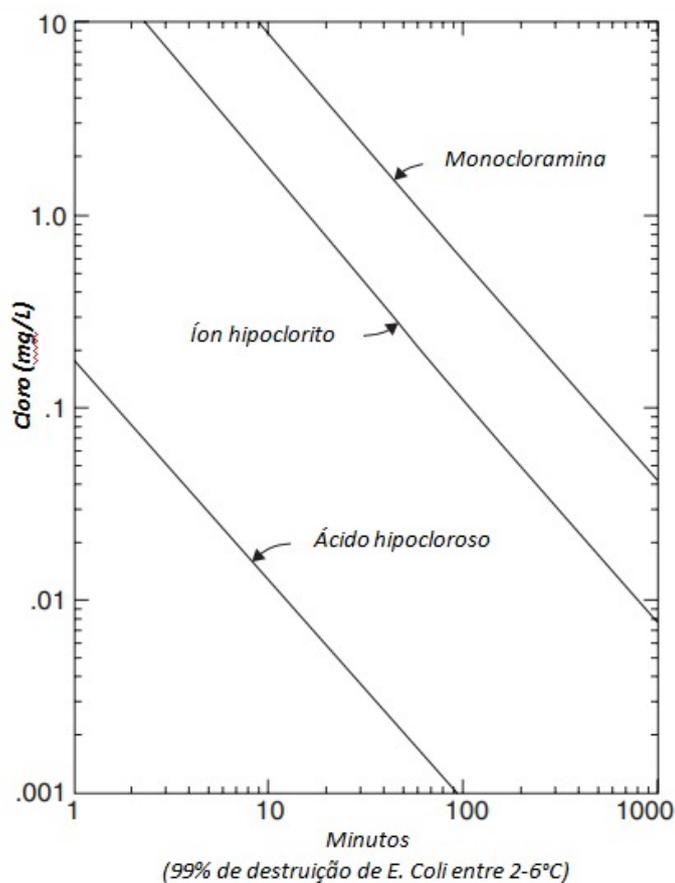
A formação do tricloreto de nitrogênio (tricloramina) se dá de forma mais lenta comparada as outras duas espécies de cloraminas e sob pH's bem mais ácidos, entre (1-4), de modo que em pH menor que 3 apenas ele é favorável. Por se tratar de um composto inorgânico instável e volátil que pode causar explosões em concentrações de 50 a 300 mg/L, sendo importante e mais eficiente, o monitoramento da quantidade de amônia em água utilizando-se a técnica do "breakpoint" para manter o pH neutro e evitar a supercloração da água (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2006).

### 3.3 **Cloração e Cloraminação**

A cloração se dá quando cloro é adicionado a água, com ou sem acompanhamento de quantidades específicas. Do mesmo modo, quando cloraminas são intencionalmente formadas para produzir o cloro residual combinado, o processo é comumente chamado de cloraminação. Tanto o cloro quanto as cloraminas são geralmente contabilizadas em miligramas por litro (mg/L) de  $\text{Cl}_2$  ou através da proporção de massa, ou razão molar de  $\text{Cl}_2$ :N (LIU *et al.*, 2020/22) .

De acordo com estudos de Butterfield e Wattie (1946), o poder de desinfecção e inativação de microorganismos das cloraminas é muito mais lento do que o de cloro livre, requerendo um tempo de contato 100 vezes maior e uma concentração 25 vezes superior. Por isso, Clarke *et al.* (1964), analisaram as reações sob mesmas condições e um gráfico comparativo foi plotado entre a concentração de cloro contra o tempo de contato, totalizando 99% de destruição da bactéria E. Coli. em temperatura controlada como mostrado no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Comparação do poder desinfectante do ácido hipocloroso, íon hipoclorito e monocloramina.



Fonte: Clarke et al., (1964).

Devido a isso, deve-se obter um estudo da característica da água a ser tratada e/ou analisada considerando a origem da mesma, para então escolher qual a melhor técnica de desinfecção. Segundo White's (2010), duas formas de compostos nitrogenados podem ser encontrados nas águas naturais e residuais de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Compostos nitrogenados encontrados em águas em mg/L.

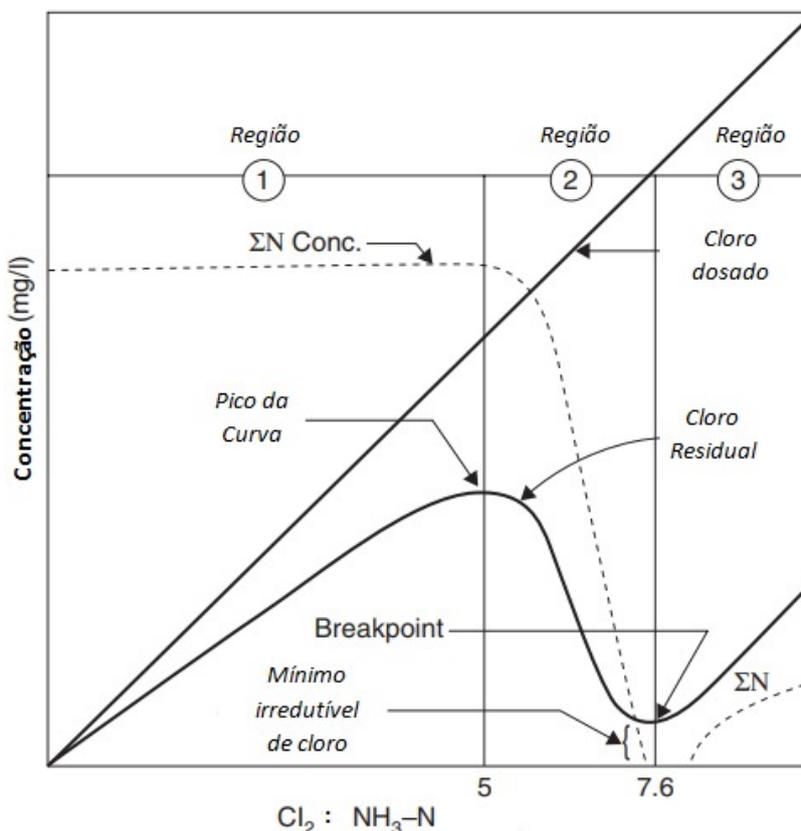
		Águas naturais	Águas residuais
<b>Inorgânicos</b>	Amônia	$\geq 1$	15-40
	Nitrato	$< 1$	*
	Nitrito	$< 1$	*
<b>Orgânicos</b>	Aminoácidos	$\leq 0,15$	5-15
	Proteínas	$\leq 0,15$	5-15
	Aminas	$\leq 0,15$	5-15

Fonte: White's Handbook (2010).

### 3.3.1 Cloração através da curva de Breakpoint

A curva do breakpoint é um gráfico da concentração de cloro residual contra a quantidade de cloro adicionada à água contendo alguma quantidade de amônia, como mostra o Gráfico (2).

Gráfico 2 – Gráfico da curva característica de Breakpoint.



Fonte: White's handbook of chlorination and alternative disinfectants, (2010).

Em que  $\Sigma N$  Conc. é toda espécie nitrogenada.

A curva de breakpoint pode ser ajustada e variada de acordo com alguns fatores como tempo de contato, temperatura da água, concentração de cloro e amônia, bem como o pH. Ela possui 3 regiões características onde diferentes tipos de reações ocorrem.

Na região 1, sob pH's neutros e curtos tempos de contato, forma-se prioritariamente as monoclaminas. Esta é a região de faixa ideal para o tratamento de água de modo a minimizar o odor e gosto acentuado de cloro concomitantemente ao poder de desinfecção do cloro residual livre. No pico da curva, onde a razão molar é cerca de 5:1, a concentração de cloro combinado chega em seu máximo. Em águas sem interferentes orgânicos o perfil do pico da curva seria de altura próxima ao cloro dosado, porém, nas aplicações práticas ele se mantém bem abaixo, devido às interações do cloro com outras substâncias presentes na água (DEVI; DALAI, 2020).

Na região 2, está sendo formada a dicloramina (3.5) e juntamente com ela, outras reações que competem pelos átomos de cloro e de amônia, fazendo assim com que a concentração de cloro residual e de amônia ( $\Sigma N$  Conc. no gráfico 2) caiam bruscamente. No entanto, no breakpoint da curva, a concentração de cloro residual possui um mínimo irreduzível que não pode ser contabilizado como cloro de desinfecção devido suas características desconhecidas. Na região 3 do gráfico, a concentração de cloro residual aumenta proporcionalmente com o aumento do cloro dosado, melhorando significativamente o nível de desinfecção. As tricloraminas são formadas em menor escala nessa região ( $\Sigma N$ ) (KHAWAGA *et al.*, 2020).

Segundo White's Handbook (2010), a formação da dicloramina requer uma razão molar  $Cl_2:N$  de 2:1 e a tricloramina 3:1 (15:1 em massa). No entanto, em proporções molares de 1,5:1 ou maiores a amônia é convertida em  $N_2$  limitando as formações destas duas espécies, esta conversão é a observada na curva de breakpoint. No tratamento de águas, uma proporção entre 3:1 e 5:1 em massa é empregada para minimizar a formação de dicloramina e tricloramina, pois mesmo as dicloraminas possuindo cerca de duas vezes o poder germicida das monocloraminas, a sua região de formação na curva deve ser evitada no tratamento de água devido ao odor e gosto desagradável dessas em água.

Estudos de Wei, Boston e Morris (1974), explicam que o perfil da curva depende da fonte da água a ser analisada, pois, a magnitude do pico da curva e o nível de dosagem de cloro eram influenciadas pela quantidade de amônia livre na água; que tanto cloro quanto nitrogênio presentes são minimizados na região de breakpoint. Relatam ainda que o pH ótimo para a eficiência da utilização da curva é entre 6,5 a 8,5 e que as cloraminas são relativamente mais estáveis à esquerda da curvatura do pico.

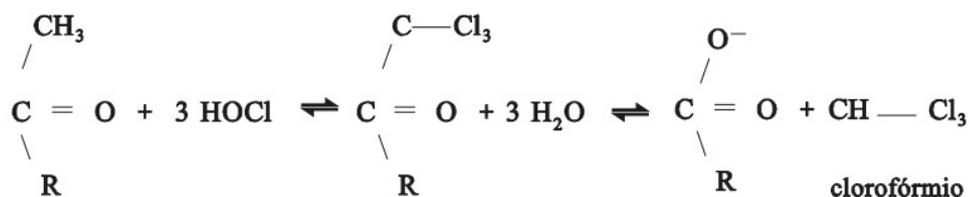
### 3.4 Tratamento de água

Nos últimos anos, houve um aumento na utilização de cloraminas no tratamento de águas residuais sendo desejável formar prioritariamente a monocloramina (3.4) e evitar a formação de dicloramina e tricloramina (3.5 e 3.6), os quais podem produzir gosto e odor de cloro à água.

A demanda de cloro em água deve ser monitorada para estar de acordo com os parâmetros mínimos e máximos que a legislação permite. Essas concentrações devem satisfazer os níveis ideais para a inativação de patógenos e coliformes na água. O monitoramento do cloro na água é importante também para minimizar os custos de cloração, de modo que se use apenas a quantidade de cloro realmente necessária para tal finalidade, bem como evitar a formação de subprodutos nocivos ao ser humano obtidos através de uma supercloração da água (DING *et al.*, 2019).

Esses subprodutos, conhecidos como trihalometanos, são potencialmente cancerígenos e devem ser evitados nas estações de tratamento de água. A reação da Figura 1 mostra que quanto maior a dosagem de cloro livre na água, maior a probabilidade de formação do clorofórmio. (MEYER, 1994)

Figura 1 – Reação de formação do clorofórmio através de compostos orgânicos.



Fonte: O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública, (1994).

### 3.5 Legislação Brasileira

Para garantir uma boa qualidade de águas tratadas e potáveis, parâmetros mínimos e máximos de cloro residual livre e cloro residual combinado são estipulados de acordo com o Ministério da Saúde, através da PRC N° 5. Sendo o teor obrigatório mínimo de cloro livre na água tratada para garantir a desinfecção de 0,2 mg/L e o máximo recomendado de 2 mg/L ao longo da tubulação.

O teor equivalente de cloro combinado (cloraminas) permitido em águas tratadas é de no mínimo 2 mg/L (quando cloro livre menor que 0,2 mg/L). O valor máximo permitido (VMP) de acordo com a tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco a saúde é de 4 mg/L. (BRASIL. Ministério da Saúde, 2017).

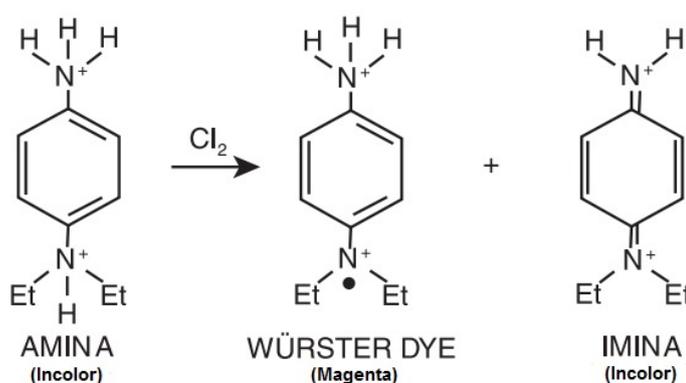
Os tempos de contato do produto com a água a ser tratada por meio da cloração e da cloraminação são estabelecidos conforme os anexos das Tabelas (8) e (9).

A concentração de cloro livre e combinado na saída do tanque, logo após a cloração ou cloraminação, tem seu valor normalizado em 3 mg/L. Acima do que a legislação recomenda para cloro livre devido as possíveis perdas de eficiência de cloração ao longo da distribuição da água.

### 3.6 Características do Método DPD Colorimétrico

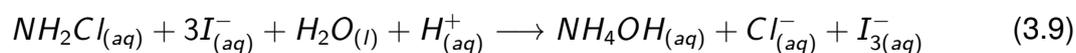
A análise para quantificação de cloraminas em água é baseada na utilização do indicador DPD (N,N-Dietil-p-fenilenodiamina) e seu poder oxidativo, que em contato com cloro livre reage instantaneamente para produzir um composto chamado Wurster Dye que possui uma cor magenta (Figura 2) sob pH's relativamente neutros. No entanto, em condições de oxidação maiores, como pH's mais baixos e altas concentrações de cloro e oxigênio, uma imina incolor é produzida, podendo ocorrer a descoloração da solução (HARP, 2002).

Figura 2 – Produtos da reação DPD-Cloro



Fonte: Chlorine Analysis (Hach Company)

Entretanto, como o cloro combinado reage lentamente com o indicador DPD sob pH's neutros, este necessita de um meio levemente ácido para sua formação e quantificação. Por isso, a utilização de iodo se faz presente na forma de íon iodeto catalisando esse processo como mostrado na reação (3.9) abaixo. O íon tri-iodeto formado reage com o DPD formando o composto Wuster Dye (LIU *et al.*, 2018).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os reagentes e equipamentos utilizados nas análises, bem como a descrição da metodologia analítica implementada no trabalho.

### 4.1 Reagentes Químicos

As soluções e diluições deste trabalho foram preparadas com água destilada de pH na faixa de 5,87 a 6,03 e condutividade elétrica entre 1,35 $\mu$ S a 3,54 $\mu$ S.

- Permanganato de Potássio P.A. (KMnO<sub>4</sub>)

Foi utilizado para a preparação da solução estoque para calibração do espectrofotômetro o permanganato de potássio da marca Vetec Química Fina de peso molecular=158,03g/mol e com teor de no mínimo 99,0%, possuindo insolubilidade em água de no máximo 0,2%.

- Indicador DPD (N,N-Dietil-p-fenilenodiamina)

Foi utilizado como principal componente da análise o reagente DPD da Hach Company Permachem Reagents, em forma de pó para 5mL de amostra, com os componentes: N,N-Dietil-p-fenilenodiamina, fosfato de sódio dibásico e ácido etilenediamina tetracético sal disódico e sal carboxilato. Embalado em doses únicas e livre de ar, minimizando a oxidação do reagente.

- Iodeto de potássio P.A. (KI)

Sal branco e cristalino utilizado para a quantificação de cloraminas, como mostrado na reação (3.9) da seção (3.6), com 99,0% de pureza da marca Qhemis.

- Amostras de água

As amostras de água analisadas foram coletadas de clientes e indústrias, e submetidas ao Laboratório de Química Ambiental do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). Advindas de bebedouros, torneiras, caixas d'água, reservatórios, poços artesianos e superficiais, lagoas, açudes e riachos.

## 4.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro UV-VIS

Para a análise das absorvâncias das amostras foi utilizado o espectrofotômetro da marca Thermo Scientific modelo Orion AquaMate 8000 com cubetas de quartzo de caminho óptico 1 cm e capacidade 3,5 mL, ao qual foi calibrado com os padrões de  $\text{KMnO}_4$  na faixa de 515 nm, gerando uma curva de absorção contra concentração de cloro.

- Medidor de pH

Os pH's das amostras de água foram analisadas por um pH-metro de bancada, da marca Logen Scientific o qual foi devidamente calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

- Condutivímetro

As condutividades das amostras de água analisadas foram medidas através de um medidor de condutividade de bancada da marca Digimed devidamente calibrado com solução padrão de  $1,412 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

- Pipeta automática

Os valores não inteiros da solução padrão pipetadas para as diluições feitas foram obtidos através de pipetas automáticas da marca Pipetman Gilson P1000N com medidas de microlitros ( $\mu\text{L}$ ).

## 4.3 Metodologia Analítica

Todos os ensaios realizados descritos abaixo foram realizados em triplicata e em conformidade com os padrões de qualidade de ensaios em laboratório de modo a minimizar possíveis interferentes.

## 4.4 Determinação de cloraminas pelo método DPD Colorimétrico

Para a implementação desta análise em laboratório, tendo em vista os equipamentos e reagentes disponíveis e economicamente viáveis foi escolhido o método DPD Colorimétrico 4500-Cl G descrito no Standard Methods, (2017).

O método DPD colorimétrico tem como principal função a determinação e quantificação de cloro residual livre, monoclорaminas e dicloraminas em miligramas por litros (mg/L). Através da análise de suas absorvâncias obtidas no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 515 nanômetros (nm). Portanto, uma curva de calibração deve

ser feita na faixa de análise desejada através de soluções de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) (STANDARD METHODS, 2017).

#### 4.5 Construção da curva de calibração em espectrofotômetro

A curva de calibração deste trabalho foi construída baseando-se nas especificações técnicas dos reagentes utilizados, bem como na descrição do método pelo Standard methods for the examination of water and wastewaters.

Foi preparada uma solução estoque de  $\text{KMnO}_4$  com concentração 891 mg/L, a qual foi diluída uma alíquota de 10mL para fazer uma solução diluída que foi utilizada para preparar os 5 padrões em um balão volumétrico de 100 mL na faixa de trabalho da curva analítica requerida. De modo que a cada 1 ml da solução diluída equivalesse a 1 mg/L de cloro na reação final com o DPD.

Foram plotadas 3 curvas de modo a analisar a interação ideal do reagente DPD contra o tempo de contato com a amostra, de modo a minimizar possíveis erros de execução. Primeiro, a leitura dos padrões foi realizada imediatamente após o contato com o indicador DPD, entre 0 e 2 minutos. Em seguida, foi realizada entre 3 a 6 minutos de análise e posteriormente após 10min de interação.

#### 4.6 Análise de cloraminas em água

Foram analisadas no total, 21 amostras de água de diferentes fontes e municípios. Todas as amostras encontravam-se à temperatura ambiente de 25 °C.

Inicialmente, foram analisados o pH e a condutividade das amostras, utilizando os equipamentos descritos na seção (4.2), ambos devidamente calibrados. Para a quantificação de cloraminas, foi utilizado um volume de 10 mL de cada amostra, sendo requerido 500 mg (2 sachês) de reagente DPD em pó, segundo a metodologia.

Primeiramente, a concentração de cloro livre foi mensurada adicionando-se a amostra ao indicador DPD e fazendo-se a leitura ( $L_1[\text{Cl}_2]$ ) no espectrofotômetro utilizando a curva de calibração construída. Após, foi adicionado 0,1 mg do reagente Iodeto de potássio (KI) e feito novamente uma leitura no espectrofotômetro ( $L_2$ ). A terceira análise ( $L_3$ ) foi feita em seguida, depois de adicionar 0,1 g de KI e aguardar 2 minutos. As respectivas leituras citadas são mostradas nas Tabelas (5) e (6) da seção (5.2).

Pesquisadores da Hach Company encontraram diferenças, principalmente sob altas concentrações, das medidas de absorvância no modo como o DPD é adicionado à amostra ou vice-versa. De modo que estudos comprovaram que para uma maior eficácia nos resultados, é preferido que as amostras e os padrões de permanganato de potássio, (alto poder oxidante), sejam adicionados ao frasco contendo o indicador e não o contrário, favorecendo a razão DPD:oxidante (HARP, 2002).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva de Calibração

As medidas de absorbância dos padrões de permanganato de potássio obtidas através da aplicação do método para calibração do espectrofotômetro estão listadas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Análise das absorbâncias (nm), contra o tempo (min.) em cinco pontos definidos.

Concentração $\text{Cl}_2$ (mg/L)	Abs <sub>1</sub> (0-2min.)	Abs <sub>2</sub> (3-6min.)	Abs <sub>3</sub> (após 10min.)
0,100	0,035	0,037	0,034
0,500	0,133	0,139	0,138
2,000	0,515	0,518	0,516
3,000	0,758	0,763	0,745
4,000	0,985	0,992	0,952

Fonte: Autoria própria.

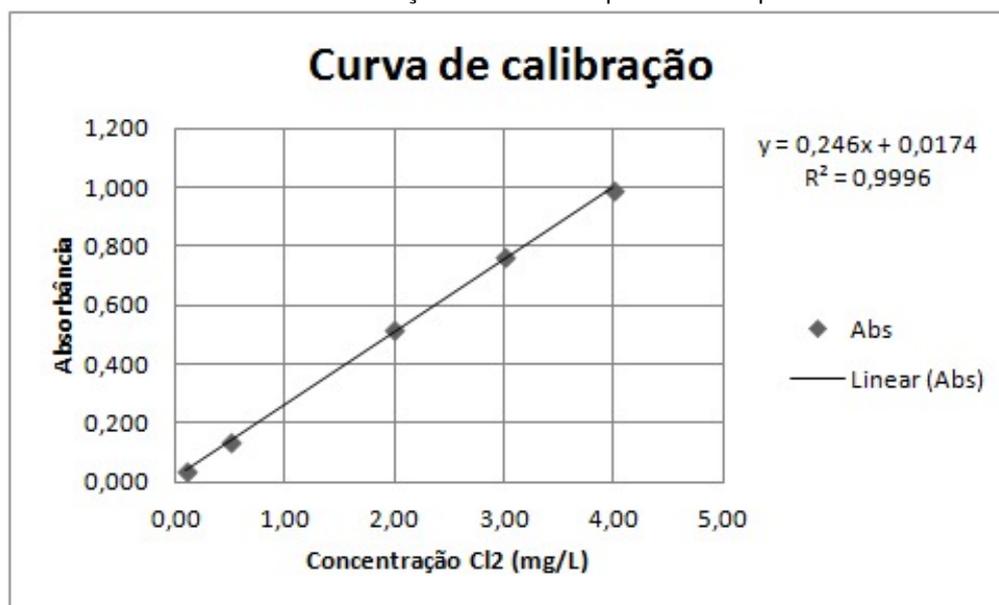
Os gráficos plotados a partir das medidas de Abs<sub>1</sub>, Abs<sub>2</sub> e Abs<sub>3</sub> geraram coeficientes de determinação de regressão ( $R^2$ ) 0,9995, 0,9996 e 0,9983, respectivamente

Segundo a Hach Company, empresa fabricante do principal reagente empregado na análise, o DPD, a construção da curva de calibração de acordo com o Standard Methods possui interferências, de modo que a curva não tenha uma característica totalmente linear. Segundo a empresa, a quantidade de DPD requerida pelo método não seria suficiente para inibir as interferências oxidativas encontradas no meio.

Como mencionado na seção (3.6), o indicador DPD, sob condições oxidativas maiores, ele oxida favorecendo a formação de uma imina incolor como mostrado na Figura (2). Isso foi observado nas medidas de absorbâncias de Abs<sub>3</sub>. Quando em contato por maior tempo e em maiores concentrações do reagente  $\text{KMnO}_4$  apresentou uma ligeira descoloração, resultando em um decaimento do valor da absorbância.

Esse comportamento, embora aceitável, é ligeiramente menos linear comparado com as leituras dentro de uma faixa de tempo menor. Portanto, os valores de Abs<sub>2</sub> foram escolhidos como curva padrão de calibração para as análises das amostras de água. A curva está representada pelo Gráfico (3).

Gráfico 3 – Curva de calibração de cloro livre plotada no espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria.

Segundo Silva (2005), após comparação com os trabalhos de Vargas (2003) e Bettioli (2004), utilizando a mesma curva de calibração proposta pelo método DPD colorimétrico. Observou diferenças entre o tempo de contato do indicador DPD com a amostra, gerando coeficientes lineares e angulares distintos, mostrados na Tabela (4).

Tabela 4 – Parâmetros das curvas de calibração do método DPD Colorimétrico.

Parâmetros		Coeficiente de Determinação	Referência
<i>a</i>	<i>b</i>		
0,1688	0,0010	0,9987	Vargas (2003)
0,2281	0,0079	0,9996	Bettioli (2004)
0,2377	0,0091	0,9985	Silva (2005)
0,2460	0,0174	0,9996	Presente Trabalho

Fonte: Silva (2005) (Adaptado)

Os valores obtidos no presente trabalho ficaram em concordância com os valores apresentados por Bettioli (2004) e Silva (2005). Os quais também consideraram os tempos de contato do indicador DPD com a amostra.

Os pontos para calibração da curva em espectro foram definidos perante alguns critérios e observações de acordo com a literatura, são eles: faixa de trabalho estipulada pelo método DPD colorimétrico segundo o Standard Methods; o valor máximo permitido (VMP) de cloro combinado em água segundo a PRC Nº 5; as faixas de concentração geralmente obtidas para cloro livre nas análises realizadas no Laboratório de Química Ambiental do NUTEC; os possíveis interferentes segundo a própria fabricante do produto utilizado, Hach Company.

De acordo com a Hach, reagentes em estado sólido podem gerar resíduos quando não dissolvidos totalmente, gerando níveis de turbidez em baixas concentrações, não visíveis a olho nu, mas apenas por intermédio de espectrofotômetros (ENGELHARDT; MALKOV, 2015).

## 5.2 Análise de cloraminas em água

Os resultados das concentrações de monocloramina ( $[\text{NH}_2\text{Cl}]$ ) foram obtidos através da subtração de  $L_2$  e  $L_1$ . Igualmente, aos resultados as concentrações de dicloraminas obtidos pela subtração de  $L_3$  e  $L_2$ . Por meio dessas análises, foi possível obter a concentração de cloro combinado nas amostras de água analisadas, por meio da equação (5.1).

$$\text{CloroCombinado} = (L_2 - L_1[C_{l_2}]) + (L_3 - L_2) \quad (5.1)$$

Foram analisadas amostras de água de origem subterrânea e água tratada, mostradas nas Tabelas (5) e (6), respectivamente.

Tabela 5 – Análises de cloro combinado para águas subterrâneas em mg/L.

<b>Amostra</b>	<b>L<sub>1</sub>[Cl<sub>2</sub>]</b>	<b>L<sub>2</sub></b>	<b>L<sub>3</sub></b>	<b>[NH<sub>2</sub>Cl]</b>	<b>[NHCl<sub>2</sub>]</b>	<b>[Cloro Combinado]</b>
117	0,047	0,051	0,076	0,004	0,025	0,029
119	0,059	0,080	0,088	0,021	0,008	0,029
124	0,023	0,048	0,062	0,025	0,014	0,039
128	0,063	0,118	0,135	0,055	0,017	0,072
133	0,100	0,145	0,181	0,045	0,036	0,081
134	0,470	0,494	0,531	0,024	0,037	0,061
135	0,047	0,092	0,124	0,045	0,032	0,077
136	0,063	0,092	0,128	0,029	0,036	0,065
137	0,100	0,112	0,137	0,012	0,025	0,037
142	0,023	0,052	0,074	0,029	0,022	0,051
143	0,636	1,132	1,285	0,496	0,153	0,649
144	0,027	0,070	0,078	0,043	0,008	0,051

Fonte: Autoria própria.

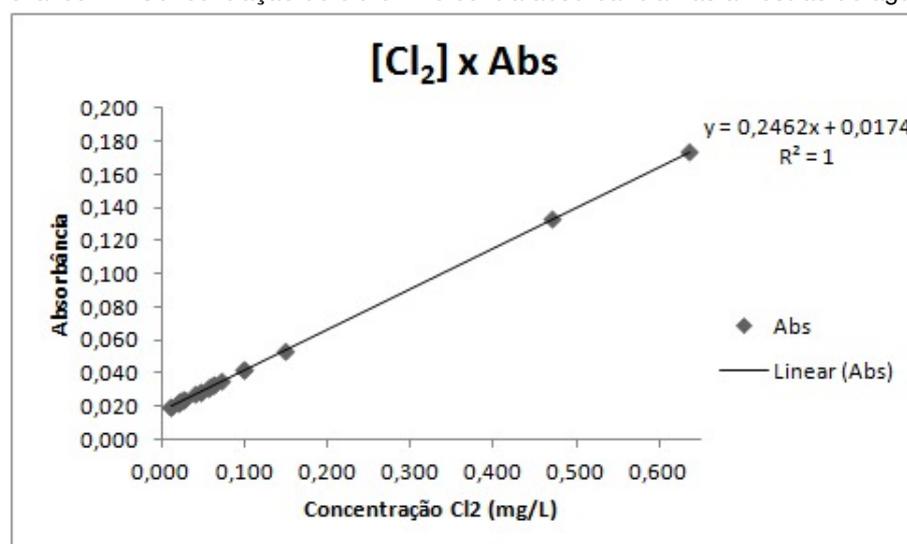
Tabela 6 – Análises de cloro combinado para águas tratadas em mg/L.

Amostra	L <sub>1</sub> [Cl <sub>2</sub> ]	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	[NH <sub>2</sub> Cl]	[NHCl <sub>2</sub> ]	[Cloro Combinado]
55	0,011	0,096	0,153	0,085	0,057	0,142
71	0,011	0,055	0,100	0,044	0,045	0,089
72	0,019	0,246	0,322	0,227	0,086	0,313
73	0,027	0,132	0,210	0,105	0,078	0,183
74	0,023	0,202	0,315	0,179	0,113	0,292
118	0,039	0,039	0,063	0,000	0,024	0,024
120	0,055	0,059	0,088	0,004	0,029	0,033
121	0,149	0,169	0,208	0,020	0,039	0,059
122	0,072	0,096	0,141	0,024	0,045	0,069

Fonte: Autoria própria.

As análises que lograram um valor inferior ao da curva de calibração, utilizada para a quantificação de cloraminas, foram obtidos através da extrapolação da curva. Feita automaticamente pelo espectrofotômetro utilizado, não interferindo na análise final de cloro combinado. O gráfico (4) abaixo relaciona esses valores.

Gráfico 4 – Concentração de cloro livre contra absorvância nas amostras de água.



Fonte: Autoria própria.

De posse dos resultados das concentrações de cloro livre na água, foi possível observar que 19 das 21 amostras analisadas não estão de acordo com os parâmetros obrigatórios definidos pela PRC N° 5. A qual estipula um teor mínimo de 0,2 mg/L de cloro livre ou 2 mg/L de cloro combinado em água para consumo humano.

De acordo com estudos de Ferreira *et al.* (2018) e Scuracchio (2010) para a quantificação de cloro livre, utilizando o método DPD colorimétrico, ambos obtiveram valores abaixo do limite mínimo de 0,2 mg/L. Segundo esses trabalhos, mais da metade das amostras analisadas advindas de fontes tratadas obtiveram valores abaixo do limite mínimo.

As análises de cloraminas como cloro combinado apontaram para valores dentro da faixa aceitável de cloraminas em água, que é de até 4 mg/L.

Os valores de pH e condutividade de 13 das amostras analisadas são apresentados na Tabela (7).

Tabela 7 – Correlação entre pH e condutividade de algumas amostras de água.

Amostra	pH	Condutividade (mS)	[cloro combinado (mg/L)]
133	7,85	1.229	0,081
134	7,98	3.555	0,061
135	8,33	7.195	0,077
136	8,21	1.675	0,065
137	7,81	6.120	0,037
128	7,28	2.210	0,072
124	7,77	1.711	0,039
142	8,09	1.315	0,051
55	6,36	0.404	0,142
72	7,38	0.587	0,313
73	7,53	0.441	0,183
71	7,24	0.757	0,089
74	7,44	0.453	0,292

Fonte: Autoria própria.

Com base em análises de pH do meio, foi possível observar que a formação do cloro combinado se dá mais intensamente sob pH's mais neutros, na faixa de 6 a 7,5.

Isso se deve ao fato de que, como citado na seção (3.2.1), onde estudos de Weil e Morris, demonstraram que o ácido hipocloroso (HOCl) predomina sob valores de pH menores que 7,54. Pois, em valores maiores de pH a dissociação de HOCl em  $\text{OCl}^-$  é favorecida. Além disso, a formação de monocloramias é favorecida através de uma reação com o ácido hipocloroso (HOCl) e não com o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ).

As medidas de condutividade das amostras seguem o mesmo princípio. Como comentado na seção (3.1), estudos de Ujihara *et al.* mostram que águas com elevada força iônica levam a uma maior dissociação de HOCl em  $\text{OCl}^-$ .

Com base nos resultados obtidos, os tempos de contato do cloro ou das cloramias em água deve ser contabilizado para obter-se uma maior eficácia no tratamento de desinfecção da água. Considerando haver diversos modelos e plantas de tratamento de água em diferentes cidades, as condições de tratamento também podem variar. Como a origem da água, pH, temperatura e a demanda da proporção dos reagentes empregados.

Estudos de Costa, Silvas e Castro (2015), demonstraram essas discrepâncias analisando águas quanto ao teor de cloro livre e pH, de diferentes estações de tratamento de água (ETA's), obtendo valores distintos de ambos os parâmetros.

Com essas diferenças, os tempos de equilíbrio da reação não serão os mesmos observados para todas as situações, sendo importante assim a análise e o monitoramento destes tempos. Muitas vezes, sem a reação ter alcançado o equilíbrio, não podemos quantificar corretamente as espécies presentes e suas proporções na água tratada, podendo haver interferentes indesejados e até nocivos ao ser humano e ao meio ambiente.

De acordo com a PRC Nº 5, os valores de tempo de contato para a garantia da qualidade de desinfecção da água são estipulados conforme os Anexos (8) e (9).

A análise através de métodos analíticos se mostra importante devido a sua capacidade de estimar as concentrações de mono e dicloramina presentes na água de forma a quantificar cada espécie presente. Além disso, com uma análise mais profunda das espécies no meio aquoso, é possível alterar as características da mesma, por exemplo, se a água possui alta concentração de dicloramina, pode-se aumentar o pH ou reduzir a proporção de  $\text{Cl}_2:\text{N}$ .

Segundo, Rocha, Oliveira e Alves (2018), a utilização de cloramias como alternativa de desinfecção, através da cloraminação da água, visando a não formação de trihalometanos, vem crescendo nos últimos anos.

No entanto, não foram encontrados trabalhos semelhantes ao apresentado, visando a implementação de método analítico para a quantificação de cloramias. Fato este que nos traz uma problemática a este respeito, considerando que compostos nitrogenados têm uma ampla importância na desinfecção de água.

## 6 CONCLUSÃO

O estudo realizado possibilitou a implementação do método analítico DPD Colorimétrico 4500-Cl G, descrito no Standard Methods for the examination of water and wastewaters (2017), para a quantificação de cloraminas, em laboratório de análises de água. Foi possível plotar uma curva de calibração com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) 0,9996, possibilitando a correlação das concentrações analisadas.

As análises de água mostraram uma deficiência nos níveis de componentes de desinfecção de água nas amostras analisadas. De modo a não conter níveis obrigatórios de cloro livre e combinado para a realização de um tratamento eficiente e que não traga riscos a saúde pública.

Foi observado, que noventa por cento das amostras de água analisadas, não atendem aos parâmetros analíticos estabelecidos para níveis de cloro de acordo com a Portaria de Consolidação Nº 5 de 2017 (PRC Nº 5). Portanto, estas amostras podem levar a algum risco de saúde para seus consumidores.

As amostras analisadas quanto ao teor de cloraminas, como cloro combinado, mostraram que cem por cento das amostras se encontraram abaixo dos valores máximos permitidos (VMP), segundo a portaria vigente.

As análises discorridas até aqui, remetem sobretudo, a importância de se obter um controle da água que está sendo oferecida à população. Níveis básicos de qualidade devem ser obrigatoriamente atendidos quando falamos de água para consumo humano.

Portanto, pode-se concluir que o objetivo do trabalho foi alcançado, tendo como finalidade a implementação de método analítico para a quantificação do teor de cloraminas, como cloro combinado, de modo a adequar-se aos parâmetros estipulados pela PRC Nº 5.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Fundamentals and Control of Nitrification in Chloraminated Drinking Water Distribution Systems**. First edition. Denver: Library of Congress, 2006. 289 p. Acesso em: 24 jan 2021.
- BETTIOL, V. R. **Estudo da influência do ClO<sub>2</sub> sobre membranas de poliamida para osmose reversa**. 2004. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6804/000447251.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- BRANDT, M. J. *et al.* **Twort's Water Supply**: Chapter 11 - Disinfection of Water. Seventh edition. Butterworth-Heinemann, 2017. 475-511 p. ISBN 9780081000250. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081000250000119>. Acesso em: 06 jan 2021.
- BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.**, Brasília, p. 442 – 455, 2017. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 31 jan 2021.
- BUTTERFIELD, C. T.; WATTIE, E. Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to chloramine. **Public Health Reports**, v. 8, n. 61, p. 93 – 157, Fevereiro 1946. ISSN 21012646.
- CLARKE, N. *et al.* Human enteric viruses in water: source, survival and removability. **Proceedings of the 1st International Conference on Water Pollution Research**, Macmillan, New York, v. 2, p. 523 – 541, 1964.
- COSTA, A. M.; SILVAS, B. P. C.; CASTRO, R. R. O. **ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO LIVRE, CLORO TOTAL, pH E TEMPERATURA EM ALGUNS PONTOS DE CONSUMO ABASTECIDOS PELA REDE PÚBLICA DE DISTRIBUIÇÃO NA CIDADE DE CURITIBA/PR**. 2015. 92 p. Monografia (CURSO DE ENGENHARIA CIVIL) — UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Disponível em: <https://livrozilla.com/doc/1606029/an%C3%A1lise-da-concentra%C3%A7%C3%A3o-de-cloro-livre>.
- DEVI, P.; DALAI, A. K. Implications of breakpoint chlorination on chloramines decay and disinfection by-products formation in brine solution. **Desalination**, Elsevier, Canadá, v. 11, n. 9164, p. 01 – 09, Outubro 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114961>. Acesso em: 22 fev 2021.
- DING, S. *et al.* Disinfection byproduct formation during drinking water treatment and distribution: A review of unintended effects of engineering agents and materials. **Water Research**, Elsevier, Shanghai, China., v. 160, Maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.024>. Acesso em: 14 mar 2021.
- ENGELHARDT, T. L.; MALKOV, V. B. **Chlorination, Chloramination and Chlorine Measurement**. Loveland, Colorado, 2015.

FERREIRA, N. S. *et al.* ANÁLISES BIOLÓGICAS E FÍSICO-QUÍMICAS MEDIDAS INDIRETAMENTE DA ÁGUA DO AQUÍFERO BAMBUÍ NA REGIÃO DO INSTITUTO FEDERAL DE MINAS GERAIS CAMPUS BAMBUÍ. In: ANAIS, 2018, Minas Gerais. **15º Congresso Nacional de Meio Ambiente**. Minas Gerais, 2018. p. 1 – 5. Disponível em: <http://www.meioambientepocos.com.br/Anais2018/Recursos%20Naturais/481.%20AN%C3%81LISES%20BIOL%C3%93GICAS%20E%20F%C3%8DSICO-QU%C3%8DMICAS%20MEDIDAS.pdf>.

HARP, D. L. **Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater**. USA: Hach Company, 2002. Disponível em: [https://www.hach.com/cms-portals/hach\\_com/cms/documents/pdf/LIT/L7019-ChlorineAnalysis.pdf](https://www.hach.com/cms-portals/hach_com/cms/documents/pdf/LIT/L7019-ChlorineAnalysis.pdf). Acesso em: 15 fev. 2021.

KHAWAGA, R. *et al.* Chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment: A full factorial design experiments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier, Sharjah, United Arab Emirates, v. 9, Dezembro 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104903>. Acesso em: 28 fev 2021.

LIU, X. *et al.* Spectrophotometric determination of trace permanganate in water with N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). **Chemosphere**, Elsevier, China, v. 212, p. 604 – 610, Agosto 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.087>. Acesso em: 13 mar 2021.

LIU, Z. *et al.* Mechanistic study on chlorine/nitrogen transformation and disinfection by-product generation in a UV-activated mixed chlorine/chloramines system. **Water Research**, Elsevier, Shanghai, v. 184, n. 161162, p. 1 – 12, junho 2020/22. Acesso em: 28 fev 2021.

MCGUIRE, M. J. **THE CHLORINE REVOLUTION: Water Disinfection and the Fight to Save Lives**. Denver: American Water Works Association, 2013.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Cad. Saúde Públ.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99 – 110, Jan/Mar 1994.

QIANG, Z.; ADAMS, C. D. Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry. **Environmental Science & Technology**, American Chemical Society, Washington, D.C., v. 5, n. 38, p. 1435 – 1444, Janeiro 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es0347484>. Acesso em: 10 fev 2021.

ROCHA, A. S. da; OLIVEIRA, A. F. de; ALVES, I. R. MONITORAMENTO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO. In: ASSEMAE (org.). **Congresso Nacional de Saneamento da ASSEMAE**. Fortaleza - CE, 2018. p. 194 – 207. ISBN 978-85-99947-21-0. Disponível em: [https://trabalhosassemae.com.br/2018/48cnsa/anais/Anais\\_48CNSA\\_Final\\_V3.pdf](https://trabalhosassemae.com.br/2018/48cnsa/anais/Anais_48CNSA_Final_V3.pdf).

ROY, D.; MCEVOY, J.; KHAN, E. Abundance and activity of ammonia oxidizing archaea and bacteria in bulk water and biofilm in water supply systems practicing chlorination and chloramination: Full and laboratory scale investigations. **Science of the Total Environment**, Elsevier, Las Vegas, v. 715, Janeiro 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137043>. Acesso em: 06 jan 2021.

SCHMITTINGER, P. **Chlorine: Principles and Industrial Practice**. 1th ed. ed. Germany: WILEY-VCH, 2000.

SCURACCHIO, P. A. **QUALIDADE DA ÁGUA UTILIZADA PARA CONSUMO EM ESCOLAS NO MUNICÍPIO DE SÃO CARLOS - SP**. 2010. 59 p. Dissertação (FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS) — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”. Disponível em: <https://www2.fcfar.unesp.br/Home/Pos-graduacao/AlimentoseNutricao/PaolaAndressaScuracchioME.pdf>.

SHULGA, I.; DALAI, A. K.; DEVI, P. Photodecay of inorganic chloramines and disinfection by-products in synthetic and brine solution using UV irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, Canadá, v. 40, n. 101807, Dezembro 2020. ISSN 2214-7144. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101807>.

SILVA, M. K. da. **Estudo da influência das monocloraminas sobre as membranas de poliamida na osmose reversa**. 2005. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6125/000481101.pdf?sequence=1>.

STANDARD METHODS. **Standard methods for the examination of water and wastewaters**: for the examination of water and wastewaters. 23rd edition. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation., 2017.

UJIHARA, R. *et al.* Effects of the ionic strength of sodium hypochlorite solution on membrane cleaning. **Journal of Membrane Science**, Elsevier, Kyoto, Japão, v. 514, Maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.028>. Acesso em: 15 fev. 2021.

VARGAS, G. M. dos R. **Investigação de alguns parâmetros operacionais e de rejuvenescimento na performance do processo de osmose reversa**. 2003. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3586/000390149.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

WANG, G.; DENG, Y.; LIN, T. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. **Science of the Total Environment**, Elsevier, Taiwan, v. 387, p. 86 – 95, Agosto 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.029>. Acesso em: 06 jan 2021.

WEI, I. W.; BOSTON, M.; MORRIS, J. C. **DYNAMICS OF BREAKPOINT CHLORINATION**. 1974. Disponível em: <https://repository.library.northeastern.edu/files/neu:329983/fulltext.pdf>. Acesso em: jan/2021.

WEIL, I.; MORRIS, J. C. Kinetic Studies on the Chloramines. I. The Rates of Formation of Monochloramine, N-Chloromethylamine and N-Chlordimethylamine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, p. 1664 – 1671, 5 1949.

WHITE'S HANDBOOK. **White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. 5th ed. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Tabela 8 – Tempo de contato Cloro Residual Livre.

**ANEXO 4 DO ANEXO XX**  
 TABELA DE TEMPO DE CONTATO MÍNIMO (MINUTOS) A SER OBSERVADO PARA A  
 DESINFECÇÃO POR MEIO DA CLORAÇÃO, DE ACORDO COM CONCENTRAÇÃO DE  
 CLORO RESIDUAL LIVRE, COM A TEMPERATURA E O PH DA ÁGUA<sup>(1)</sup> (Origem: PRT  
 MS/GM 2914/2011, Anexo 4)

C (²)	Temperatura = 5°C							Temperatura = 10°C							Temperatura = 15°C						
	Valores de pH							Valores de pH							Valores de pH						
	≤6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	≤6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	≤6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
≤ 0,4	38	47	58	70	83	98	114	27	33	41	49	58	70	80	19	24	29	35	41	48	57
0,6	27	34	41	49	59	69	80	19	24	29	35	41	49	57	13	17	20	25	29	34	40
0,8	21	26	32	39	46	54	63	15	19	23	27	32	38	45	11	13	16	19	23	27	31
1,0	17	22	26	32	38	45	52	12	15	19	23	27	32	37	9	11	13	16	19	22	26
1,2	15	19	23	27	32	38	45	11	13	16	19	23	27	32	7	9	11	14	16	19	22
1,4	13	16	20	24	28	34	39	9	11	14	17	20	24	28	7	8	10	12	14	17	20
1,6	12	15	18	21	25	30	35	8	10	16	15	18	21	25	6	7	9	11	13	15	17
1,8	11	13	16	19	23	27	32	7	9	11	14	16	19	22	5	7	8	10	11	14	16
2,0	10	12	15	18	21	25	29	7	8	10	12	15	17	20	5	6	7	9	10	12	14
2,2	9	11	14	16	19	23	27	6	8	10	12	14	16	19	5	6	7	8	10	11	13
2,4	8	10	13	15	18	21	25	6	7	9	11	13	15	17	4	5	6	8	9	11	12
2,6	8	10	12	14	17	20	23	5	7	8	10	12	14	16	4	5	6	7	8	10	12
2,8	7	9	11	13	15	19	22	5	6	8	9	11	13	15	4	4	5	7	8	9	11
3,0	7	9	10	13	15	18	20	5	6	7	9	11	12	14	3	4	5	6	8	9	10

C (²)	Temperatura = 20°C							Temperatura = 25°C							Temperatura = 30°C						
	Valores de pH							Valores de pH							Valores de pH						
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	≤6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	≤6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
≤ 0,4	14	17	20	25	29	34	40	9	12	14	18	21	24	28	6	8	10	12	15	17	20
0,6	10	12	14	17	21	24	28	7	8	10	12	15	17	20	5	6	7	9	10	12	14
0,8	7	9	11	14	16	19	22	5	6	8	10	11	13	16	3	5	6	7	8	10	11
1,0	6	8	9	11	13	16	18	4	5	6	8	9	11	13	3	4	5	6	7	8	9
1,2	5	7	8	10	11	13	16	4	5	5	7	8	10	11	3	3	3	5	6	7	8
1,4	5	6	7	9	10	11	14	3	4	5	6	7	8	10	2	3	3	4	5	6	7
1,6	4	5	6	8	9	11	12	3	4	4	5	6	7	9	2	3	3	4	4	5	6
1,8	4	5	6	7	8	10	12	3	3	4	5	6	7	8	2	2	3	3	4	5	6
2,0	3	4	5	6	7	9	10	2	3	4	4	5	6	7	2	2	3	3	4	4	5
2,2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	3	4	5	6	7	2	2	2	3	3	4	5
2,4	3	4	4	5	6	8	9	2	3	3	4	4	5	6	2	2	2	3	3	4	4
2,6	3	3	4	5	6	7	8	2	2	3	3	4	5	6	1	2	2	3	3	4	4
2,8	3	3	4	5	6	7	8	2	2	3	3	4	5	5	1	2	2	2	3	3	4
3,0	2	3	4	4	5	6	7	2	2	3	3	4	4	5	1	2	2	3	3	3	4

## NOTAS:

(1) Valores intermediários aos constantes na tabela podem ser obtidos por interpolação.

(2) C: residual de cloro livre na saída do tanque de contato (mg/L).

Fonte: Portaria de Consolidação Nº 5 de 28 de Setembro de 2017.

Tabela 9 – Tempo de contato Cloro Residual Combinado.

**ANEXO 5 DO ANEXO XX**  
TABELA DE TEMPO DE CONTATO MÍNIMO (MINUTOS) A SER OBSERVADO PARA A DESINFECÇÃO POR MEIO DE CLORAMINAÇÃO, DE ACORDO COM CONCENTRAÇÃO DE CLORO RESIDUAL COMBINADO (CLORAMINAS) E COM A TEMPERATURA DA ÁGUA, PARA VALORES DE PH DA ÁGUA ENTRE 6 E 9(1) (Origem: PRT MS/GM 2914/2011, Anexo 5)

C (²)	Temperatura (°C)					
	5	10	15	20	25	30
≤ 0,4	923	773	623	473	323	173
0,6	615	515	415	315	215	115
0,8	462	387	312	237	162	87
1,0	369	309	249	189	130	69
1,2	308	258	208	158	108	58
1,4	264	221	178	135	92	50
1,6	231	193	156	118	81	43
1,8	205	172	139	105	72	39
2,0	185	155	125	95	64	35
2,2	168	141	113	86	59	32
2,4	154	129	104	79	54	29
2,6	142	119	96	73	50	27
2,8	132	110	89	67	46	25
3,0	123	103	83	63	43	23

## NOTAS:

(1) Valores intermediários aos constantes na tabela podem ser obtidos por interpolação.

(2) C: residual de cloro combinado na saída do tanque de contato (mg/L).

Fonte: Portaria de Consolidação Nº 5 de 28 de Setembro de 2017.