

Estudo da transferência das cloraminas da água para o ar duma piscina coberta

Albino António da Silva Barbosa

Dezembro de 2009

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental

Dezembro 2009

Orientador ISEP: Doutor Christopher Sá

Co-Orientador FEUP: Professor Rui Boaventura

Agradecimentos

Ao Professor Rui Boaventura por ter cedido o equipamento da FEUP para a realização dos ensaios.

À Doutora Isabel Brás e à Doutora Teresa Sena Esteves pelo espaço cedido no CIETI para a colocação da instalação.

À Doutora Nídea Caetano pela utilização do laboratório de tecnologia num horário por vezes invulgar.

À Mestre Paula Capeto por toda a sua disponibilidade e colaboração, ajudando-me a levar a bom termo este projecto.

Ao Professor Alfredo Crispim por toda a sua compreensão ao longo do projecto.

Resumo

A qualidade do ar em ambientes de piscinas cobertas, bem como seus efeitos no sistema respiratório humano, tem vindo a ser estudada por diversos autores. Estes concluíram, por exemplo, que a exposição prolongada à tricloramina é causa de asma ocupacional entre funcionários de piscinas, e muito provavelmente causa de asma entre frequentadores assíduos.

O cloro combinado ou as cloraminas assim como outros subprodutos da desinfecção resultam da reacção entre o cloro e substâncias introduzidas na água pelos banhistas. Como os sistemas de ventilação destas instalações não são a maioria das vezes adequados, estes compostos transferem-se da água para o ar causando um mau estar entre os utentes.

Este trabalho teve como objectivo o estudo da transferência de cloraminas da água de piscinas cobertas para o ar envolvente. Para este estudo houve a necessidade de desenvolver um método para análise das cloraminas no ar. O método conseguido baseia-se nos mesmos princípios propostos habitualmente para a análise colorimétrica do cloro livre e total na água, ou seja, a utilização do DPD como indicador.

No estudo utilizou-se uma piscina à escala laboratorial, uma água de piscina com concentração de cloraminas estabilizada e fez-se variar a agitação, temperatura e concentração inicial de cloro combinado na água, assim como a razão ar novo/ar recirculado. Verificou-se que a temperatura é a variável que mais influência a velocidade de transferência de massa seguido da agitação e por fim a concentração inicial de cloro combinado na água. Os valores obtidos para os coeficientes de transferência de massa das cloraminas da água para ao ar de uma piscina coberta à escala laboratorial foram desde 1,7 a $5,02 \cdot 10^4$ m/min.

Abstract

Air quality in indoor swimming pools, as well as its effects in the human respiratory system, has been studied by various authors. They have concluded, for example, that prolonged exposure to trichloramine induces occupational asthma in swimming pool workers.

Formation of trichloramine or other disinfection byproducts (DBPs) in pool water are a result of reactions between chlorine and substances introduced by swimmers. These substances accumulate in the air above the swimming pool causing discomfort in the pool users.

The aim of this work was to study the transfer of chloramines from water to the surrounding air in indoor swimming pools. For this it was developed a method for the analysis of chloramines in air. This method was based in the same principles of DPD colorimetric analysis for free and total chlorine in the water.

Also in this mass transfer study it was used a lab scale swimming pool and synthetic swimming pool water with a stabilized concentration of chloramines. Variation of water agitation, water temperature and initial combined chlorine concentration, as well as, new air/recycle air ratio were evaluated. Results show that temperature was the most influencing variable, followed by water agitation, and finally initial combined chlorine concentration. Values of new air/recycle air ratio didn't influence significantly the mass transfer rate. Coefficients of mass (chloramines) transference from water to air in indoor swimming pools were determined and their values varied between 1.7 and $5.02 \cdot 10^4$ m/min.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1- INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - QUEIXAS ENTRE OS NADADORES..... | 1 |
| 1.2 - SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO (SPDs) | 1 |
| 1.2.1 - <i>SPDs em geral</i> | 1 |
| 1.2.2 - <i>SPDs em piscinas</i> | 2 |
| 1.2.3 - <i>Nova geração de SPDs</i> | 4 |
| 1.3 - EXPOSIÇÃO DO SER HUMANO A SPDs NAS PISCINAS | 5 |
| 1.3.1 - <i>Ingestão</i> | 5 |
| 1.3.2 - <i>Inalação</i> | 6 |
| 1.3.3 - <i>Contacto dérmico</i> | 6 |
| 1.4 - DOENÇAS PROVOCADAS POR EXPOSIÇÃO A CLORAMINAS | 7 |
| 1.4.1 - <i>Asma ocupacional</i> | 8 |
| 1.4.2 - <i>Rinite alérgica ocupacional</i> | 8 |
| 1.5 - CLORO E SEUS DERIVADOS NA ÁGUA | 9 |
| 1.6 - CLORAMINAS NA ÁGUA | 10 |
| 1.6.1 - <i>Formação</i> | 10 |
| 1.6.2 - <i>Eliminação</i> | 15 |
| 1.7 - MÉTODO COLORIMÉTRICO DE ANÁLISE DO CLORO E CLORAMINAS EM ÁGUA | 16 |
| 1.7.1 - <i>Curva de calibração</i> | 18 |
| 1.7.2 - <i>Interferências</i> | 18 |
| 1.8 – QUALIDADE DO AR NUMA PISCINA COBERTA | 20 |
| 1.9 - CLORAMINAS NO AR - LIMITES DE EXPOSIÇÃO | 23 |
| 1.10 - TRANSFERÊNCIA DE CLORAMINAS DA ÁGUA PARA O AR..... | 24 |
| 1.10.1 - <i>Teoria do duplo filme</i> | 24 |
| 1.10.2 - <i>Coefficiente de transferência de massa</i> | 25 |
| 1.10.3 - <i>Balanço mássico a um composto na água de uma piscina coberta</i> | 26 |
| 2 - MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 2.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL | 30 |
| 2.2 - MATERIAIS E REAGENTES..... | 34 |
| 2.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 36 |
| 2.3.1 - <i>Análise do cloro total, livre e combinado</i> | 36 |
| 2.3.2 - <i>Montagem da instalação e ensaio de estanquidade</i> | 36 |
| 2.3.3 <i>Elaboração de água de piscina sintética</i> | 36 |
| 2.3.4 - <i>Desenvolvimento do método de análise das cloraminas no ar</i> | 36 |
| 2.3.5 - <i>Descrição do ensaio de transferência das cloraminas da água para o ar</i> | 40 |
| 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 42 |
| 4 - CONCLUSÕES | 49 |
| 5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 50 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 51 |
| ANEXOS..... | 58 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1- Possíveis contaminantes de águas de piscinas (adaptado de WHO, 2006) | 3 |
| Figura 1.2 - Proporções de $HClO$ e ClO^- – na água em função do pH e temperatura (fonte: Hach) | 10 |
| Figura 1.3 - Prevalência das espécies de cloraminas na água em função do pH (adaptado de Palin, 1950) | 12 |
| Figura 1.4 - Curva de ruptura da adição de cloro a uma água com cloro combinado (adaptado de Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants, April 1999)..... | 15 |
| Figura 1.5 - Curva de calibração do espectrofotómetro (fonte: Hach)..... | 18 |
| Figura 1.6 - Bomba de calor | 21 |
| Figura 1.7 - Chiller..... | 21 |
| Figura 1.8 – Recuperador de calor | 22 |
| Figura 1.9 – Esquema representativo da teoria dos dois filmes..... | 24 |
| Figura 1.10 – Difusão de um componente de um líquido para um gás | 25 |
| Figura 1.11 - Balanço mássico da fase gasosa na piscina coberta..... | 28 |
| Figura 2.1 – Instalação utilizada para determinação de cloro combinado no ar | 30 |
| Figura 2.2 – Circuito de água e de ar na piscina à escala laboratorial | 31 |
| Figura 2.3 – Células de borbulhamento..... | 37 |
| Figura 2.4 – Células de fluxo | 38 |
| Figura 2.5 – Fluxos de massa numa célula de borbulhamento | 38 |
| Figura 2.6 – Absorvância vs tempo para o ensaio em branco com um caudal de ar de 0,3 L/min. | 40 |
| Figura 3.1 – Evolução temporal da concentração de $CT+O_2$, $CL+O_2$ e cloro combinado nas soluções de borbulhamento | 42 |
| Figura 3.2 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar à saída da piscina laboratorial. | 43 |
| Figura 3.3 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para as velocidades de rotação da pá de 0, 65 e 100 r.p.m. | 44 |
| Figura 3.4 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para as temperaturas 25, 30 e 32°C..... | 45 |
| Figura 3.5 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de razão ar novo/ar reciclado de 10 e 20 %. | 45 |
| Figura 3.6 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de razão ar novo/ar reciclado de 10 e 25%. | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.7 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de concentração inicial de cloro combinado na água de piscina de 500 µg/L, 900 µg/L e 1250 µg/L. | 46 |
| Figura A 1 – Recta de calibração do espectrofotómetro Hach para a determinação do cloro livre na água..... | 61 |
| Figura A 2 – Recta de calibração da bomba de circulação de água | 61 |
| Figura A 3 – Recta de calibração do medidor de pH | 62 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 - Percentagem de NH_2Cl e $NHCl_2$ em função da temperatura e pH | 11 |
| Tabela 1.2 – Prevalência das espécies de cloraminas na água em função das razões $Cl_2:NH_4$ | 12 |
| Tabela 1.3 – Tempo de formação da monocloramina numa água com uma razão 3:1 de $Cl_2:NH_4$ e temperatura igual a 25° C | 13 |
| Tabela 2.1 - Composição do Fluido Humano Artificial (FHA) | 35 |
| Tabela 3.1 – Coeficientes de transferência de massa para a variação da temperatura da água, agitação, razão de ar novo/ar reciclado e concentração de cloro combinado inicial. .. | 47 |
| Tabela A 1 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes velocidades da pá de agitação (0, 65, e 100 r.p.m). $CL_0= 500 \mu g/L$, $T = 30^\circ C$, razão ar novo/ar recirculado = 10%..... | 58 |
| Tabela A 2 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes temperaturas (25, 30 e 32°C). $CL_0= 500 \mu g/L$, Agitação = 65 r.p.m, razão ar novo/ar recirculado = 10%..... | 58 |
| Tabela A 3 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes razões de ar novo/ar recirculado (10, 20 e 25%). $CL_0= 500 \mu g/L$, Agitação = 65 r.p.m, $T = 30^\circ C$ | 59 |
| Tabela A 4 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes concentrações iniciais de cloro combinado (500, 900 e 1250 $\mu g/L$). $CL_0= 500 \mu g/L$, Agitação = 65 r.p.m, $T = 30^\circ C$ | 59 |
| Tabela A 5 – Dados e parâmetros utilizados no modelo duplo filme para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa..... | 60 |

Lista de siglas

BDCM – Bromodiclorometano ou bromodicloromethane

CNQ – Conselho Nacional da Qualidade

DPD - N,N-dietil-p-fenileno-diamina

FHA - Fluido humano artificial

IHMs – Iodo-halometanos

KI – Iodeto de potássio

RSECE - Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios

SAF – Sulfato de ferro e amónia

SPDs – Subprodutos de desinfeção

TCM – Triclorometano (clorofórmio) ou trichloromethane (chloroform)

THMs – Tri-halometanos

U.S.EPA – United States Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

1- Introdução

1.1 - Queixas entre os nadadores

Hoje em dia o cloro ainda é o principal agente de desinfecção em vários processos nomeadamente no tratamento de águas das piscinas, destruindo ou inactivando organismos patogénicos.

A natação foi desde sempre recomendada como desporto a crianças com asma, por ser melhor tolerada do que outros tipos de exercício físico vigorosos. Tudo indica que a posição horizontal do corpo facilita o trajecto do ar nas vias respiratórias assim como a humidade relativa elevada (Bar-Yishay *et al.*, 1982; Bundgaard *et al.*, 1982; Fitch and Morton, 1971; Inbar *et al.*, 1980; Matsumoto *et al.*, 1999; Reggiani *et al.*, 1988). No entanto, os nadadores queixam-se de vários problemas respiratórios e a culpa tem sido atribuída à exposição a desinfectantes e a subprodutos de desinfecção (Levesque *et al.*, 2006). A hiper-responsividade em adultos baseada em marcadores de inflamação tem sido frequente em nadadores profissionais (Belda *et al.*, 2008; Carlsen *et al.*, 1989; Helenius *et al.*, 1998, 2002).

1.2 - Subprodutos de desinfecção (SPDs)

1.2.1 - SPDs em geral

A formação de subprodutos de desinfecção é conhecida desde meados de 1970 (Bellar *et al.*, 1974; Rook, 1974; Symons *et al.*, 1975). Os primeiros compostos identificados foram os tri-halometanos e desde então novas técnicas analíticas permitiram a detecção de outros SPDs. Alguns destes compostos são referidos por Richardson (Richardson, 1998): ácidos haloacéticos, haloacetónitros, haloacetonas, bromato, clorato, bromaminas, cloraminas, tricloroacetaldeído, tricloronitrometano.

Os SPDs que surgem em maior quantidade na água desinfectada com cloro são os tri-halometanos, seguidos pelos ácidos haloacéticos. Entre 20 a 60% dos compostos

halogenados são tri-halometanos e ácidos haloacéticos, que correspondem a cerca de 50% em peso (U.S.EPA,1997). Dos tri-halometanos fazem parte o cloróformio ou triclorometano, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e bromofórmio ou tribromometano, e nos ácidos haloacéticos estão incluídos os ácidos monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético, dibromoacético, tribromoacético, bromocloroacético, clorodibromoacético e o bromodicloroacético.

Os tri-halometanos são compostos de carbono simples substituídos por halogéneos (cloro, bromo, iodo ou combinações a partir dos mesmos). Estes compostos resultam da reacção de cloro com matéria orgânica, ácidos húmicos e fúlvicos, naturalmente presentes na água (Lawrence, 1989, Santos, 1988, Symons *et al.*, 1981). Estes ácidos húmicos e fúlvicos são resultantes da decomposição da vegetação e contêm radicais cetona, que podem produzir halofórmios após a reacção com o cloro (Lawrence, 1989; Symons *et al.*, 1981).

Os tri-halometanos têm fortes propriedades carcinogénicas (Richardson, 1998, Nikolaou *et al.*, 1999, Frimmel e Jahnel, 2003). Nos Estados Unidos e desde 2003 que a U.S. EPA impõe um limite máximo de 80 µg/L para o conjunto dos 4 principais tri-halometanos. Na União Europeia e desde 2008 que este limite está estabelecido em 100 µg/L, de acordo com a Directiva n.º 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.

1.2.2 - SPDs em piscinas

A água utilizada em piscinas é a mesma que é utilizada para consumo humano e os SPDs formados, aquando da desinfecção da água, acabam por ser introduzidos. Outros desinfectantes como ozono, dióxido de cloro e cloraminas são alternativas ao cloro, mas ainda pouco se sabe sobre os subprodutos que formam.

Os tipos e as quantidades de SPDs formados nas piscinas dependem de vários factores como o tipo e quantidade de desinfectante usado, as características da água de

compensação e as substâncias libertadas pelos utilizadores. Na figura seguinte pode-se observar um esquema de Zwiener e dos seus colaboradores (2007) que mostra os reagentes intervenientes na formação de SPDs numa piscina.



Figura 1.1- Possíveis contaminantes de águas de piscinas (adaptado de WHO, 2006)

Entre os reagentes provenientes do utente está a ureia que provém dos resíduos de pele, da urina e do suor, que contém uma grande quantidade de azoto, principal precursor da formação de cloro combinado ou cloraminas (Stottmeister e Voigt, 2006, Sá, 2006).

A pele é de facto o maior órgão do corpo humano, e tem uma área superficial de 1,5-2 m² (Jacobi, 1971), representando 16% do peso do corpo humano. O conteúdo de ureia de uma pele é cerca de 8 µg/cm², ou seja 2 m² contém cerca 0,16 g de ureia.

A quantidade de suor libertada pelo nadador para a água numa piscina depende de vários factores tais como a temperatura da água, humidade do ar, condição física e o tipo de actividade. De acordo com Roeske (1980) um nadador activo pode libertar até um litro de suor por hora o que resulta na adição de 1,5 g/h de ureia à água de piscina.

O nadador durante o treino aumenta o seu caudal salivar para um valor igual ou superior a 0,3 L/min.

A quantidade de urina libertada numa piscina por banhista e em cada treino foi estimada em 35 mL (Gunkel e Jessen, 1986) e em 77,5 mL (Erdinger, 1997). Se por exemplo for assumido os 35 mL, a ureia libertada para a água será de 0,8 g por banhista.

1.2.3 - Nova geração de SPDs

Jing e Blatchley em 2007 utilizaram 2 métodos de análise para analisar o cloro residual: o método titrimétrico DPD/FAS e o método MIMS (membrane introduction mass spectrometry). Do resultado da aplicação de ambos os métodos surgiram SPDs que ainda são pouco referidos.

Os investigadores utilizaram cloro e quatro precursores conhecidos para a formação de cloro combinado: creatinina, ureia, L-histidina e L-arginina. Além da mono di e tricloramina detectaram também CH_3NCl_2 (diclorometilamina) na cloração com creatinina, $CNCl$ (cloreto de cianogénio) e $CNCHCl_2$ (dicloroacetoneitrilo) na cloração com L-histidina.

Estes investigadores analisaram amostras de água de piscinas e encontraram CH_3NCl_2 e $CNCHCl_2$.

Paralelamente e com o interesse de deixar neste documento uma referência a alguns SPDs que se supõe que ainda não foram analisados em água de piscina apenas em água para consumo humano.

Susan Richardson da agência ambiental americana U.S. EPA (National Exposure Research Laboratory) e Michael Plewa da Universidade de Illinois (College of Agricultural, Consumer, and Environmental Studies) mostraram interesse pelo surgimento de SPDs iodados após cloraminação de água para consumo. De acordo com Michael, 50 % da população americana vive a 50 milhas da costa e a intrusão da água do mar nas fontes de água natural faz aparecer iodo e conseqüentemente ácidos iodoacéticos. Sabe-se que estes ácidos provocam malformações em embriões de ratos e que o ácido monoiodoacético é mais citotóxico e genotóxico para as células do que o ácido bromoacético, que é o mais genotóxico dos ácidos haloacéticos.

Em 2000 outros cientistas, Yves Bichsel e Urs von Gunten, referem a formação de iodo-metanos, tais como o iodofórmio (CHI_3), e estes são responsáveis pelo mau paladar e odor na água para consumo humano. Duma maneira geral, os IHMs são formados pela reacção entre ácido hipoiódoso e matéria orgânica dissolvida na água, tendo este ácido origem na oxidação dos iodetos com cloro combinado ou cloraminas.

1.3 - Exposição do ser humano a SPDs nas Piscinas

A exposição aos SPDs em piscinas acontece de 3 formas: ingestão directa de água, inalação de compostos voláteis e absorção cutânea (WHO, 2006).

1.3.1 - Ingestão

A quantidade de água ingerida por nadadores depende da idade, experiência e tipo de actividade. Um estudo efectuado por Evans e seus colaboradores (2001) permitiu concluir que 100 mL pode ser um valor utilizado para a ingestão de água por uma criança numa piscina, considerando já o pior cenário. Neste estudo foram analisadas concentrações de cianurato em amostras de urina ao fim de 24 horas em nadadores que frequentaram uma piscina desinfectada com dicloroisocianurato. Todos os participantes nadaram, mas não se sabe durante quanto tempo, e verificou-se que a ingestão média para crianças (37 mL) foi superior à dos adultos (16 mL). A ingestão média pelos homens (22 mL) foi superior à das mulheres (12 mL) e a dos rapazes (45 mL) superior à das raparigas (30 mL). O percentil 95 superior foi aproximadamente 90 mL.

1.3.2 - Inalação

Weisel and Shepard (1994) calcularam que se um adulto nadar 1 hora por dia, 3 dias por semana, numa piscina com uma concentração de clorofórmio no ar de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, estará receber uma dose semanal de $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de clorofórmio. Esta estimativa parece ser baixa porque assumiram um volume de ventilação de apenas $1 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma absorção de clorofórmio na ordem dos 70%. Se a referência for o livro *Swimming fastest* de Maglischo (2003), um adulto em repouso inala cerca de 500 a 700 mL de ar por inspiração e, se respirar 12-15 vezes por minuto, o volume médio inalado será $0,36\text{-}0,63 \text{ m}^3/\text{h}$, no entanto a nadar facilmente duplicará este valor.

De acordo com a (WHO, 1999) pode-se assumir que um funcionário de piscina inale cerca de 10 m^3 de ar durante um turno de 8 horas de trabalho.

1.3.3 - Contacto dérmico

Os resultados de estudos efectuados por Aggazzotti e seus colaboradores (1987, 1990, 1993), Weisel and Shepard (1994), Lahl e colaboradores (1981), Lévesque e colaboradores (1995) e Lindstrom, Pleil e Berkoff (1997) sugerem que pelo menos 25-75% do clorofórmio absorvido pelo corpo resulte da exposição por contacto dérmico.

Um outro estudo efectuado por Beech (1980) diz que um rapaz de seis anos a nadar por um período 3 horas absorve clorofórmio em cerca de 60% por contacto dérmico, 30 % por inalação e 10% por ingestão. Este estudo refere ainda que, se a piscina contiver $500 \mu\text{g}/\text{L}$ de tri-halometanos, a absorção estimada para o rapaz será de 2,82 mg para o mesmo período de tempo.

1.4 - Doenças provocadas por exposição a cloraminas

O tracto respiratório é uma das principais portas de entrada de substâncias estranhas no organismo. As fossas nasais constituem o primeiro contacto com os agentes inalados e executam os primeiros mecanismos de defesa: filtração, condicionamento do ar e emitem a sensação de odor ou de irritação (Bagatin e Costa, 2006). O epitélio que reveste as vias respiratórias actua como uma barreira física, separando o meio pulmonar externo do interno, controla a permeabilidade intercelular e transcelular e, deste modo, a acessibilidade dos agressores às células apresentadoras de antigénio envolvidas na resposta imuno-inflamatória (Pinto e Todo-Bom, 2009).

Um estudo belga realizado por Carbonnelle e seus colaboradores (2002) mostrou que a exposição às cloraminas existentes no ar de piscinas cobertas aumenta a permeabilidade do epitélio ao ponto desta ser idêntica à encontrada num indivíduo fortemente viciado em tabaco.

Noutro estudo sobre a presença de cloraminas e alterações no epitélio, Bernard e a sua equipa (2003) estabeleceram uma relação entre a frequência de piscinas cobertas e a prevalência de asma. Concluíram que a frequência regular de crianças nas piscinas contribui para o aumento da sua permeabilidade pulmonar, aumentando o risco de contrair asma.

Thickett e a sua equipa de trabalho em 2001 fizeram testes de espirometria a 3 funcionários de piscinas cobertas que apresentavam sintomas de asma ocupacional. Em laboratório, 2 desses funcionários foram expostos à tricloramina em doses equivalentes aquelas encontradas no local de trabalho e ambos acusaram positivo, para uma concentração de 0,5 mg/m³ de tricloramina. O controlo deu negativo pois só utilizou cloro sob a forma de ácido hipocloroso. O terceiro funcionário foi ainda fazer o teste junto à piscina e deu igualmente positivo. Como conclusão Thickett considerou a tricloramina causadora de asma ocupacional.

Por fim Jacobs e colaboradores (2007) estudaram a relação entre actividades dos funcionários de piscina e respectivos sintomas respiratórios. A equipa analisou 624 funcionários e colheu amostras do ar em seis piscinas para medir os níveis de tricloramina. A conclusão foi equivalente à de estudos anteriores, ou seja, a tricloramina pode aumentar os riscos de asma.

1.4.1 - Asma ocupacional

A asma ocupacional, também denominada de asma profissional, é uma doença respiratória que está relacionada directamente com a inalação de poeiras, fumos, vapores industriais ou substâncias tóxicas no local de trabalho. O local exacto das vias aéreas ou dos pulmões onde a substância inalada se irá depositar e o tipo de doença pulmonar que irá ocorrer dependerão do tamanho e do tipo de partículas inaladas. As partículas maiores podem ficar retidas nas narinas ou nas grandes vias aéreas, mas as menores atingem os pulmões. Quando atingem este órgão, algumas partículas dissolvem-se e podem mesmo passar para a corrente sanguínea (fonte: www.paraquenaolhefalteoar.com)

1.4.2 - Rinite alérgica ocupacional

A rinite alérgica representa hoje um problema de extensão mundial, com tendência a se agravar cada vez mais, em virtude do progresso industrial e com o surgimento de novas substâncias alérgicas, aumento das grandes concentrações urbanas e da poluição ambiental (Shusterman, 1997 e Christiani, 1999).

Se a rinite for produzida por alergénios (como o cloro ou as cloraminas) do ambiente de trabalho ou se os seus sintomas forem desencadeados por agentes do ambiente do trabalho mesmo não sendo alérgicos, esta designa-se por rinite alérgica ocupacional (Kanerva, 1993).

É muito comum a rinite alérgica ocupacional estar associada a outras afecções como sinusites, conjuntivites, dermatoses e, principalmente, à asma ocupacional.

A rinite alérgica ocupacional é três vezes mais frequente que a asma ocupacional e muitos portadores de rinite evoluem para a asma ocupacional, que é uma afecção de maior gravidade (Shusterman, 1997 e Christiani, 1999).

1.5 - Cloro e seus derivados na água

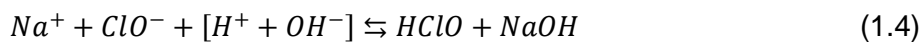
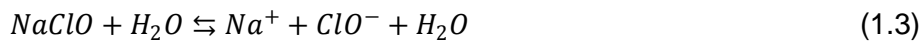
A hidrólise dos principais derivados cloro segundo diversos autores (Dychdala, 1977; Tchobanoglous e Burton, 1991; Block, 1991; Meyer, 1994; Marriot, 1995; Andrade e Macêdo, 1996) é representada pelas seguintes reacções:

Cloro

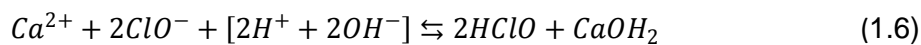
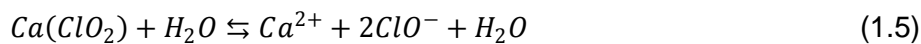


A constante de equilíbrio (K_{eq}) para esta reacção a 25°C é $3.94 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (EPA, 1999).

Hipoclorito de sódio



Hipoclorito de cálcio



A acção oxidante e desinfectante dos derivados de cloro é controlada pelo ácido hipocloroso (HOC) que é um ácido fraco (constante de dissociação K_a (20°C) = $2,88 \times 10^{-8}$) e se dissocia para formar os iões de hidrogénio e hipoclorito.



$$K_a = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]} = 2,88 \times 10^{-8} \frac{mol}{L} \text{ a } 20^\circ C \quad (1.8)$$

As proporções de $HClO$ e ClO^- dependem do pH e temperatura de acordo com a figura seguinte.

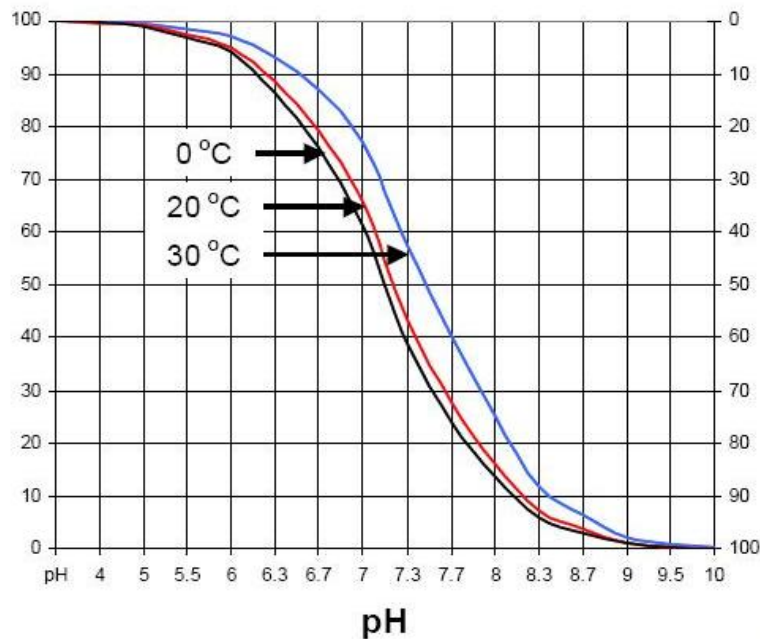


Figura 1.2 - Proporções de $HClO$ e ClO^- na água em função do pH e temperatura (fonte: Hach)

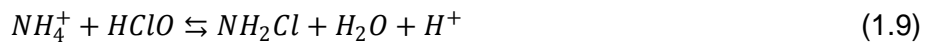
O ácido hipocloroso ($HOCl$) possui uma acção bactericida mais eficaz que o ião hipoclorito (OCl^-) porque este tem maior permeabilidade na membrana celular por ser uma molécula neutra.

1.6 - Cloraminas na água

1.6.1 - Formação

A reacção de cloro com compostos amoniacais presentes em água dá origem à formação de cloraminas inorgânicas. Estes compostos são resultantes da reacção da amónia com o ácido hipocloroso (Yoon e Jensen, 1995; Meyer, 1994; Tchobanoglous e Burton, 1991; Carswell *et al.*, 1977; Johnson e Jensen, 1983) e originam os seguintes produtos:

Monocloramina



Dicloroamina



Tricloramina



Estas reacções são dependentes da temperatura, mas essencialmente do pH e da razão $Cl_2:NH_3$. A tabela 1.1 distingue a presença simultânea de NH_2Cl e $NHCl_2$ na água em função destes factores.

Tabela 1.1 - Percentagem de NH_2Cl e $NHCl_2$ em função da temperatura e pH

| pH | T (C) | | | | | |
|----|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | 0 | | 10 | | 25 | |
| | NH ₂ Cl (%) | NHCl ₂ (%) | NH ₂ Cl (%) | NHCl ₂ (%) | NH ₂ Cl (%) | NHCl ₂ (%) |
| 4 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 5 | 34 | 66 | 20 | 80 | 13 | 87 |
| 6 | 77 | 23 | 67 | 33 | 57 | 43 |
| 7 | 94 | 6 | 81 | 9 | 88 | 12 |
| 8 | 99 | 1 | 98 | 2 | 97 | 3 |
| 9 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 |

Fonte: RCA 1980

O pH numa água de piscina está entre 6,5-8,5 e a espécie de cloramina que predomina é a monocloramina, como se pode observar na figura 1.3. No entanto no ar ambiente da mesma piscina coberta a espécie que pode existir em maior quantidade pode ser a tricloramina, porque é a mais volátil (Holzworth *et al.*, 1984).

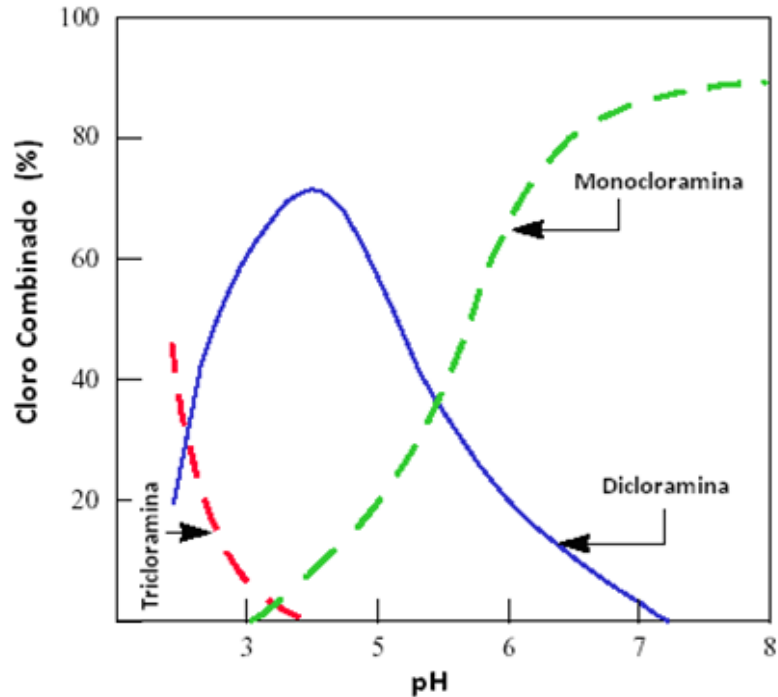


Figura 1.3 - Prevalência das espécies de cloraminas na água em função do pH (adaptado de Palin,1950)

A tabela 1.2 mostra a prevalência das 3 espécies de cloraminas para diferentes razões $Cl_2:NH_3$ com pH entre 6,5 e 8,5 (gama de pH existente na água de piscina).

Tabela 1.2 – Prevalência das espécies de cloraminas na água em função das razões $Cl_2:NH_4$

| Reacção | mg Cl_2 /mg NH_4 |
|----------------------|----------------------|
| Monocloramina | 4,2 |
| Dicloramina | 8,4 |
| Tricloramina | 12,5 |
| Azoto | 6,3 |
| Nitrato | 16,7 |
| Cloro residual livre | 9 |

Fonte: AWWA e ASCE, 1990.

Monocloramina (NH_2Cl)

Das 3 cloraminas existentes a monocloramina é a mais abundante e também a mais estável. Esta espécie é bastante solúvel na água e decompõe-se com facilidade quando exposta à luz ou calor, pois a polaridade da ligação N-Cl é considerada baixa (Selleck, 1991).

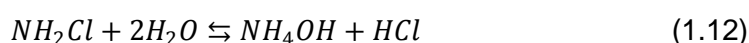
Vários estudos sobre a velocidade formação de monocloramina foram realizados por Margerum e seus colaboradores, em 1978, Morris e Issac, em 1983, Weil e Morris, em 1949. Morris e Isaac, baseados em estudos prévios, concluíram que a constante cinética é $6,6 \times 10^8 \exp(-1510/T) M^{-1} s^{-1}$.

A formação de monocloramina é sensível ao pH e na tabela 1.3 identifica-se o tempo de reacção obtido numa reacção com uma razão 3:1 $Cl_2:NH_4$ e temperatura de 25° C.

Tabela 1.3 – Tempo de formação da monocloramina numa água com uma razão 3:1 de $Cl_2:NH_4$ e temperatura igual a 25° C

| pH | Tempo (s) |
|-----|-----------|
| 2 | 421 |
| 4 | 147 |
| 7 | 0,2 |
| 8,3 | 0,069 |
| 12 | 33,2 |

Alguns investigadores divulgaram constantes de dissociação (Corbett, 1953, Granstrom, M.L.,1954, Gray, E..T., *et al.*,1978) para a dissociação da monocloramina segundo a reacção (1.12), no entanto há diferenças de valores e ainda não existe um consenso.



Dicloramina ($NHCl_2$)

A ligação N-Cl na dicloramina consegue ser menos polar do que a da monocloramina, isto devido ao átomo adicional de cloro, que lhe aumenta a electronegatividade (Selleck, 1991) e por este motivo é menos solúvel em água (Morris, 1966).

A dicloramina resulta da reacção de excesso de cloro com amónia a um pH entre 4,4 e 8,5. (Chapin, 1929). Baseados em estudos de outros autores, Morris e Isaac, chegaram a uma constante de velocidade para a reacção de formação de $3,0 \times 10^5 \exp(-2010/T) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Granstrom em 1954 estimou que a constante de dissociação da dicloramina é 25 vezes superior ao da monocloramina e Morris e Isaac apresentam um valor igual a $2,2 \times 10^{-9}$ em água fresca a 25°C.

Tricloramina (NCl_3)

De acordo com Morris e Isaac (1983) a reacção de formação da tricloramina é apresentada a seguir:



E a sua velocidade de formação é igual a $2,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 25°C.

A tricloramina forma-se em condições ácidas que ocorrem quando a concentração de cloro é muito superior à concentração de amónia. A estas concentrações de cloro e a um pH inferior a 3, a tricloramina é a única cloramina encontrada. Para um pH superior a 7,5 não é possível encontrar tricloramina, independentemente da razão $Cl_2:NH_4$, no entanto de acordo com a Water Research Foundation (2004) a tricloramina pode formar-se a pH entre 7 e 8 se a razão $Cl_2:NH_4$ aumentar para 15:1.

1.6.2 Eliminação

A destruição da mono e dicloramina pode ser conseguida se adicionar à água um excesso de cloro, resultando na formação de N_2 , N_2O e NCl_3 . De acordo com Beleza, (Beleza *et al.*, 2007), deve-se efectuar um tratamento choque adicionando uma quantidade de cloro equivalente a 10 vezes o cloro combinado existente em água.

Por observação da figura 1.4 verifica-se que para um rácio inferior a 5:1 a monocloramina é a espécie dominante, mas quando a razão é de 7,6:1 atinge-se o ponto de ruptura e o cloro residual é mínimo. Acima deste ponto de ruptura obtém-se cloro livre ($HOCl+OCl$) e tricloramina (NCl_3).

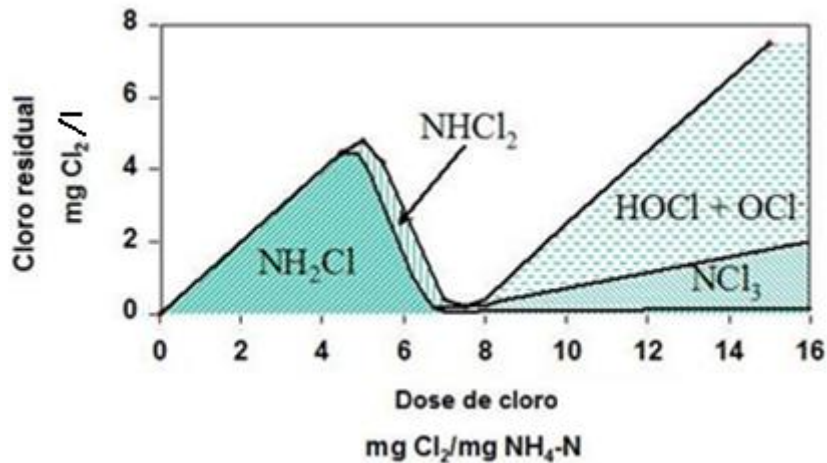
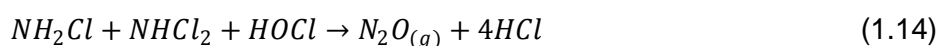
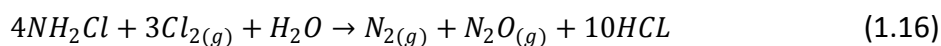


Figura 1.4 - Curva de ruptura da adição de cloro a uma água com cloro combinado (adaptado de Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants, April 1999)

Para se evitar as reacções que ocorrem no ponto de ruptura deve-se manter a razão $Cl_2:NH_4$ entre 3 e 5, sendo o valor mais aceite 4.

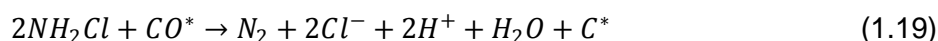
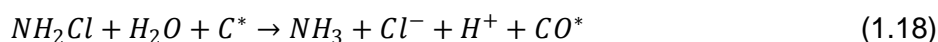
As reacções de eliminação ou oxidação da monocloramina apresentam-se em seguida:





Para além da eliminação as cloraminas podem ser removidas da água por outros processos. Como são moléculas pequenas, estáveis e sem carga a sua remoção não passa por destilação, osmose inversa ou permuta iónica. O método não químico mais eficaz é a utilização de carvão activado (C^*). O carvão activado não absorve as cloraminas, actua antes como um catalisador para a quebra das ligações transformando-as em cloretos inócuos.

Esta reacção catalítica envolve a formação de monóxido de carbono (CO^*) e ocorre da seguinte forma:

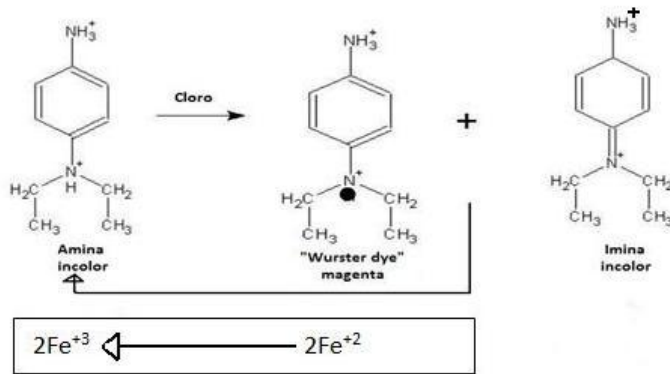


1.7 - Método colorimétrico de análise do cloro e cloraminas em água

O Método colorimétrico referido no manual Standard Methods (1992), ref^a 4500-Cl G, utiliza o DPD (N,N-dietil-p-fenileno-diamina) como indicador. Este método foi introduzido por Palin em 1957 e é aprovado pela agência ambiental U.S. EPA.

O cloro livre ($HOCl+OCl^-$) oxida o DPD e forma um complexo róseo-avermelhado (magenta) conhecido como “Wurster dye”, que é um radical livre com uma intensidade de cor directamente proporcional á concentração de cloro.

Um tampão fosfato é misturado com a solução de DPD antes de se juntarem à amostra de forma a obter um pH entre 6,2 e 6,5. A este pH o DPD reage com o cloro livre e o complexo “Wurster dye” é o principal produto de oxidação como se pode verificar na reacção seguinte:

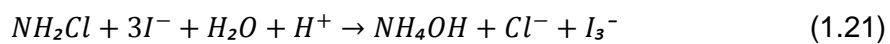


(1.20)

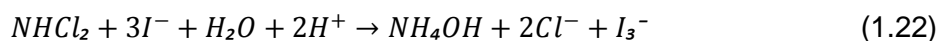
Por espectrofotometria ou titulação com uma solução de SAF (sulfato de ferro e amónio) caso se adopte o método titrimétrico pode-se determinar a concentração do oxidante. Se a concentração de oxidante for elevada dá-se um desaparecimento da cor devido à imina instável e incolor que se forma.

Quando amónia ou aminas estão presentes na água e reagem com HOCl formam cloraminas que são cloro combinado. A mono e a dicloramina são mais lentas a reagir com o DPD a um pH próximo de 7 e para acelerar a reacção adiciona-se iodeto de potássio. Desta reacção forma-se triiodeto que segundo as reacções apresentadas em baixo é capaz de oxidar o DPD a "Wurster dye".

Para a monocloramina:



Para a dicloramina:



1.7.1 - Curva de calibração

A curva de calibração do espectrofotómetro pode ser a apresentada na figura 1.5.

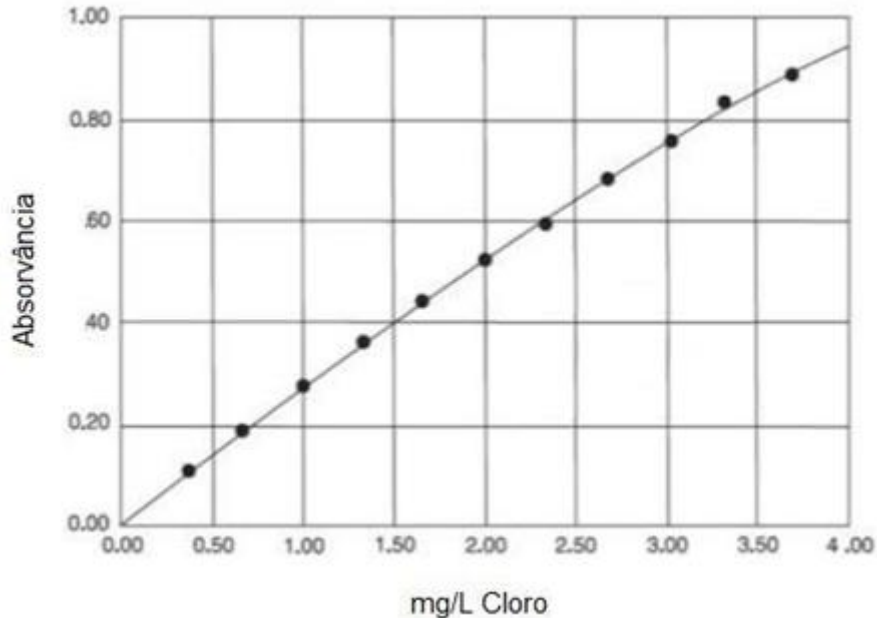


Figura 1.5 - Curva de calibração do espectrofotómetro (fonte: Hach)

Como se pode ver esta curva é quase uma recta, ou seja, até uma concentração de cloro livre de 4 mg Cl_2/L pode-se considerar uma relação linear com a absorvância e aceitar a lei de Beer.

Uma não linearidade pronunciada existe para concentrações mais elevadas do que o valor de oxidante referido no parágrafo anterior. Para Gordon e seus colaboradores (1991) e confirmado por químicos da companhia Hach o motivo da não linearidade é a formação de imina (incolor), que pode ser ultrapassado se houver um aumento da quantidade de DPD adicionada à amostra.

1.7.2 - Interferências

Na análise do cloro livre parece haver alguma controvérsia sobre a interferência da monocloramina. Alguns estudos (Gordon *et al.*, 1991) indicam que esta interferência pode ser da ordem dos 2,6 a 6,0%, dependendo da concentração da monocloramina e temperatura da amostra. No entanto e de acordo com a Hach se a análise for feita num

intervalo de tempo inferior a 1 minuto a esta intrusão será mínima. Por exemplo para uma concentração de monoclорamina igual a 3,0 mg Cl_2/L existirá um aumento no cloro livre inferior a 0,1 mg/L.

A intrusão da monoclорamina torna-se um problema maior quando se utiliza o método titrimétrico DPD/SAF, devido ao tempo adicional requerido para se efectuar a análise. A Standard Methods recomenda o uso de tioacetamida se a concentração de cloro combinado for superior a 0,5 mg Cl_2/L e se a análise demorar mais de 1 minuto. No entanto a Hach não aconselha o uso de tioacetamida por 2 razões:

- 1) A tioacetamida é tóxica e cancerígena.
- 2) A reacção com tioacetamida para evitar a oxidação de DPD pela monoclорamina ainda não é bem explicada. Não é claro se a tioacetamida reduz o DPD oxidado ou apenas reduz o cloro combinado.

Se o valor de pH estiver demasiado baixo poderá haver intrusão de monoclорamina na análise de cloro livre e de dicloramina na análise de monoclорamina. Caso contrário, se o pH estiver demasiado elevado, mais oxigénio é dissolvido e este é um interferente positivo pois oxida o DPD.

A temperatura elevada na análise pode também fazer com que as cloraminas reajam e interfiram positivamente na análise do cloro livre (Standard Methods, 1992)

Por fim outras 2 substâncias que também podem interferir na análise do cloro livre são o manganésio e o crómio. Para estes casos deve-se efectuar dois pré-tratamentos da amostra, um com iodeto de potássio para que todo o cloro reaja e outro, com arsenito de sódio, para eliminar o cloro existente. Após analisar as amostras com e sem pré-tratamento pode-se concluir da interferência e corrigir. (fonte: www.hach.com 15-11-2009)

1.8 – Qualidade do ar numa piscina coberta

No que diz respeito à qualidade do ar da nave numa piscina coberta devem ser seguidas as recomendações da legislação actual, existentes no Dec. Lei nº 79/2006 (RSECE - Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios).

A ventilação numa piscina é necessária para corrigir a temperatura e humidade do ar provenientes da evaporação de água. Deve-se insuflar ar novo na nave com um caudal de $10 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ e remover por extracção o mesmo valor de caudal com ar mais húmido e outros contaminantes.

Sugere-se também criar uma ligeira depressão no interior da nave da piscina evitando fugas de humidade e contaminantes para os balneários, vestiários e outros espaços contíguos. O valor da depressão pode ser entre 20 e 40 Pascal, e para isso o caudal de ar extraído deverá ser cerca de 20% superior ao caudal de insuflação.

A desumidificação do ar de circulação pode ser feita por uma bomba de calor ar-ar, através de um fluido frigorigéneo primário num ciclo frigorífico de expansão directa ou então através de um fluido secundário, como água, num "Chiller".

Em ambos os processos o ar de circulação da nave é arrefecido provocando a condensação do excesso de humidade. Este calor latente é adicionado novamente ao ar antes de entrar na nave, mas na maioria dos casos ainda é necessário adicionar calor extra.

$$Q_{total} = Q_{latente} + W \quad (1.23)$$

O esquema do processo da bomba de calor ar-ar é demonstrado na figura 1.6

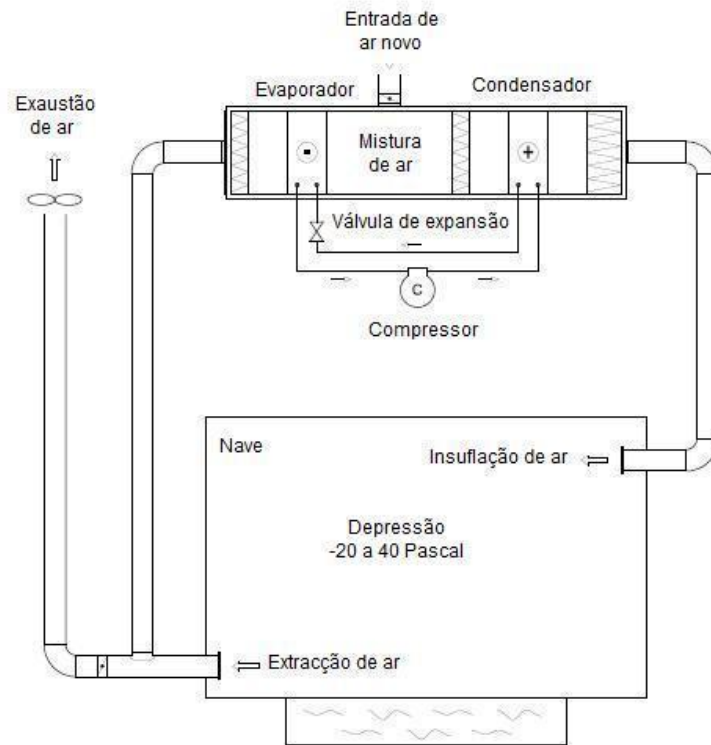


Figura 1.6 - Bomba de calor

O processo com uma bomba de calor água-água "Chiller" é representado na figura seguinte.



Figura 1.7 - Chiller

A eficiência de funcionamento de uma bomba de calor, pelo coeficiente de performance *COP*, é a razão entre a potência libertada no condensador em Watt (térmico) e o trabalho eléctrico fornecido ao compressor, também em W:

$$COP = \frac{\text{Potência (condensador)}}{W}$$

De acordo com o RSECE e caso não se use uma bomba de calor deve-se efectuar a recuperação de calor do ar rejeitado para aquecer o ar novo. Sempre que a potência térmica do ar extraído seja superior a 80 kW e haja uma eficiência mínima de 50% na estação de aquecimento deve-se recuperar o calor do ar extraído da piscina. O recuperador de calor comporta-se como um permutador de calor em que os dois circuitos não se tocam, de acordo com a figura 1.8.

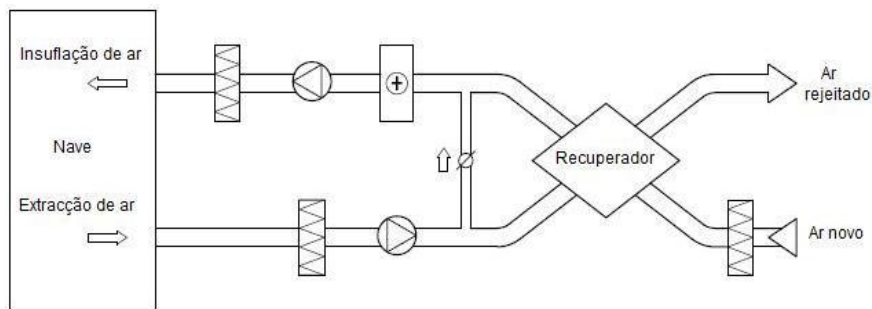


Figura 1.8 – Recuperador de calor

1.9 - Cloraminas no ar - Limites de exposição

Na Europa e nos Estados Unidos da América (EUA) não existe legislação específica que limite a exposição do ser humano às cloraminas no ar. No entanto e para a tricloramina foram realizados alguns estudos que indicam alguns valores a ter em conta. Assim, em 1983 nos EUA a equipa de investigação de Barbee (1983) expôs um conjunto de ratinhos durante uma hora a diferentes concentrações de NCI_3 no ar e concluiu que $LC50^1$ foi de 112 ppm ou $0,55 \text{ mg/m}^3$ (25°C , 1 atm). Mais tarde (1994) e em França, Héry e os seus colaboradores propuseram um valor recomendável abaixo dos $0,5 \text{ mg/m}^3$, após um estudo em 13 locais em que funcionários estiveram expostos ao NCI_3 . Também em França e em 1994, outros investigadores (Gagnaire *et al.*, 1994) propuseram concentrações bastante mais baixas como 0,1 ppm ($0,5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) para TLV-TWA² e 0,3 ppm ($1,5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) para TLV-STEL³, com base na avaliação das vias respiratórias de ratinhos após exposição à tricloramina.

¹**LC 50** – Concentração de um agente num meio que causa mortalidade em cinquenta por cento (50%) da população exposta durante um determinado período de tempo.

²**TLV-TWA - Threshold Limit Value—Time Weighted Average:**

Concentração média ponderada pelo tempo (jornada normal de 8 horas diárias e 40 horas semanais) à qual a maioria dos trabalhadores podem estar repetidamente expostos sem sofrer efeitos adversos à saúde.

³**TLV-STEL - Threshold Limit Value—Short Term Exposure Limit:**

STEL é definido como uma exposição média ponderada durante 15 minutos que não pode ser excedida em nenhum momento da jornada de trabalho. Exposições acima do TLV-TWA, mas abaixo do STEL, não podem ter duração superior a 15 minutos, nem se repetir mais de quatro vezes ao dia e com um intervalo mínimo de 60 minutos entre as exposições sucessivas.

1.10 - Transferência de cloraminas da Água para o Ar

1.10.1 - Teoria do duplo filme

Um dos mecanismos mais antigos que descreve a transferência de massa água-ar é a teoria do duplo filme proposta por Whitmann em 1923 e que pode ser utilizada para explicar a transferência de cloraminas da água para o ar no interior numa piscina coberta.

Esta teoria pressupõe que a turbulência não existe na interface e que existe uma camada laminar em cada um dos fluidos líquidos e gasosos. Fora da camada laminar o movimento fortuito das moléculas, acompanhado por redemoinhos turbulentos, faz com que a resistência à transferência de massa seja mínima.

Em contradifusão equimolecular o gradiente de concentração é constante junto à interface e torna-se inferior a distâncias maiores da interface, conforme indicam as linhas contínuas ABC e DEF da figura 1.9.

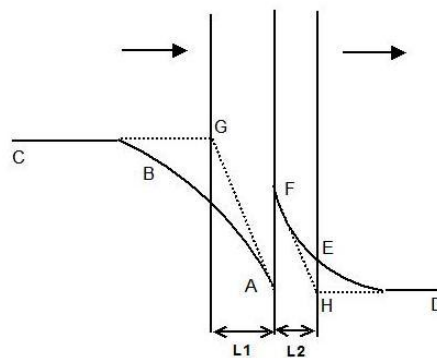


Figura 1.9 – Esquema representativo da teoria dos dois filmes

Na base desta teoria está a substituição das zonas que oferecem resistência à transferência de massa por 2 camadas hipotéticas, uma de cada lado da interface. Nestas camadas a transferência dá-se apenas por difusão molecular e o gradiente das concentrações é constante em cada uma dessas camadas, e nulo fora delas. As linhas tracejadas AGC e DHF indicam as distribuições das concentrações hipotéticas e L1 e L2 as espessuras destas camadas.

Admitindo existir equilíbrio na interface, as posições relativas dos pontos A e F são determinadas pela relação de equilíbrio entre as fases. O processo é considerado estacionário e a composição na interface é constante.

1.10.2 - Coeficiente de transferência de massa

O fluxo molecular unidimensional representado na figura 1.10 resultante da difusão de um componente A (que pode ser o cloro combinado) de um líquido (água) para um gás estagnado B (ar no interior da nave numa piscina coberta) dentro de um cilindro é descrito pela primeira Lei de Fick.

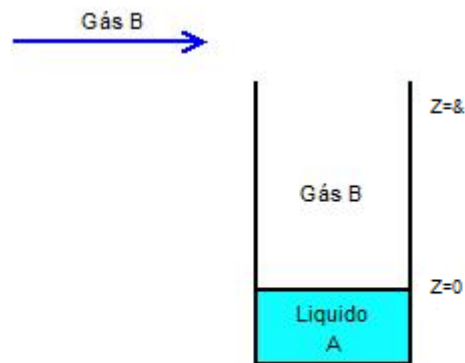


Figura 1.10 – Difusão de um componente de um líquido para um gás

Segundo o mesmo autor pode-se de terminar o fluxo de molecular de A para o gás B a partir da seguinte expressão:

| | |
|--|--|
| $N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$ $N_A = \int_0^\delta dz = -D_{AB} \int_{C_{A0}}^{C_{A\delta}} dC_A$ $N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{A0} - C_{A\delta})$ | Em que: N_A – <i>fluxo molecular de A</i> D_{AB} – <i>Difusividade de A em B</i> z – <i>Espessura de filme</i> C_{A0} – <i>Concentração inicial</i> $C_{A\delta}$ – <i>concentração final</i> |
|--|--|

O coeficiente de transferência de massa é, então, igual a:

$$K_C = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (1.24)$$

E pode ter as seguintes unidades tanto para líquidos como para gases:

$$\frac{\text{moles}}{(\text{min})(\text{m}^2)\left(\frac{\text{moles}}{\text{volume}}\right)} = \frac{m}{\text{min}}$$

1.10.3 - Balanço mássico a um composto na água de uma piscina coberta

Considerando resistência na fase líquida

O balanço mássico para um composto existente na água e que se volatiliza pode ser baseado na teoria de duplo filme conforme já foi referido. O balanço tendo em conta alguns estudos de volatilização em águas com pouca ou sem agitação (Mackay e Yeun, 1983; Gowda e Lock, 1985; Peng *et al.*, 1994 *in* Batterman *et al.*, 2000) resulta na seguinte expressão:

$$\frac{d(V C_L)}{dt} = -K_L (C_L - C_G/H) A \quad (1.25)$$

onde:

C_L – Concentração do composto no seio da água ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$);

V – Volume de água (cm^3);

t – Tempo (s);

K_L – Coeficiente global de transferência de massa (cm/s);

C_G – Concentração do composto no seio do ar adjacente à água ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$);

H – Constante de Henry (massa soluto/volume)_{gás}/(massa soluto/volume)_{líquido};

A – Área interface entre a água e o ar (cm^2).

Ao considerar a concentração do composto no ar desprezável (relativamente a C_L) e o volume e a massa de contaminante na água uma quantidade finita pode-se verificar que a concentração C_L diminui exponencialmente. Por integração fica-se:

$$C_L(t) = C_{L0} \exp(-kt) \quad (1.26)$$

em que:

C_{L0} – Concentração inicial de composto na água ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$);

k – Constante de volatilização (s^{-1}).

A constante de volatilização, k , para águas com pouca ou sem agitação, foi definida da seguinte forma (Batterman et al., 2000):

$$k = K_L A / V = K_L / h \quad (1.27)$$

em que:

h – Profundidade da água na piscina (cm)

Considerando resistência da fase gasosa

Observe-se o esquema da figura 1.11 em que se representa uma piscina coberta, sem entrada nem saída de água, com recirculação do ar, entrada de uma dada fracção de ar novo e em que a fase gasosa pode ser considerada como perfeitamente agitada.

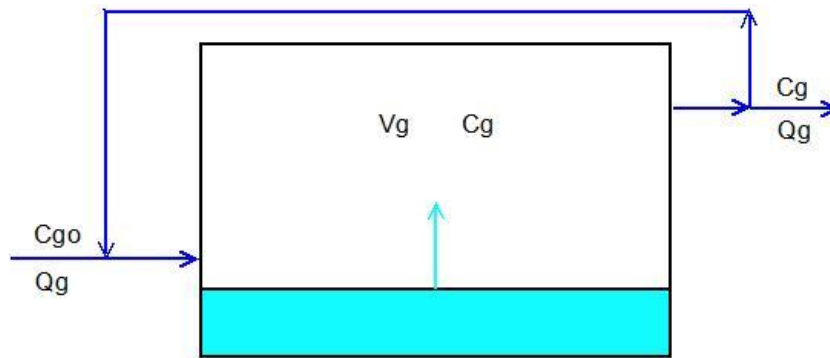


Figura 1.11 - Balanço mássico da fase gasosa na piscina coberta.

O balanço de massa ao contaminante na fase gasosa pode, então, ser representado pela seguinte expressão:

$$\frac{dV_G C_G}{dt} = Q_G C_{G0} - Q_G C_G + K_L \left(C_L - \frac{C_G}{H} \right) A \quad (1.28)$$

Onde:

V_G - Volume do espaço gasoso

Q_G - Caudal de ar novo

C_G - Concentração de contaminante no ar de saída da piscina

C_{G0} - Concentração de contaminante no ar novo

Considerando resistências da fase gasosa e líquida

Ao considerarem-se ambas as resistências da fase líquida e gasosa e uma não interdependência entre os balanços poder-se-á calcular o coeficiente de transferência de massa K_L relacionando os dois balanços referidos anteriormente, o que resulta na seguinte expressão:

$$\frac{dV_G C_G}{dt} = -Q_G C_G + K_L \left(C_{L0} \cdot e^{-kt} - \frac{C_G}{H} \right) A \quad (1.29)$$

2 - Materiais e Métodos

2.1 - Instalação experimental

Neste trabalho estudou-se a transferência de cloraminas existentes numa água sintética de piscina para o ar sobrejacente. Para tal foi necessário recorrer a uma piscina à escala laboratorial construída pelo Doutor Christopher Sá (ISEP) e pelo Mestre Luís Carlos (FEUP).

A instalação cedida pelo Doutor Rui Boaventura já tinha funcionado para determinar coeficientes de transferência de massa dos *THMs* e *HOCl* e serviu agora para determinar a influência de 4 factores (agitação, temperatura, razão de ar novo/ar reciclado, concentração inicial de cloraminas na água) na transferência de cloraminas da água para o ar. A instalação utilizada é apresentada na figura 2.1 e a sua legenda é seguidamente explicada.

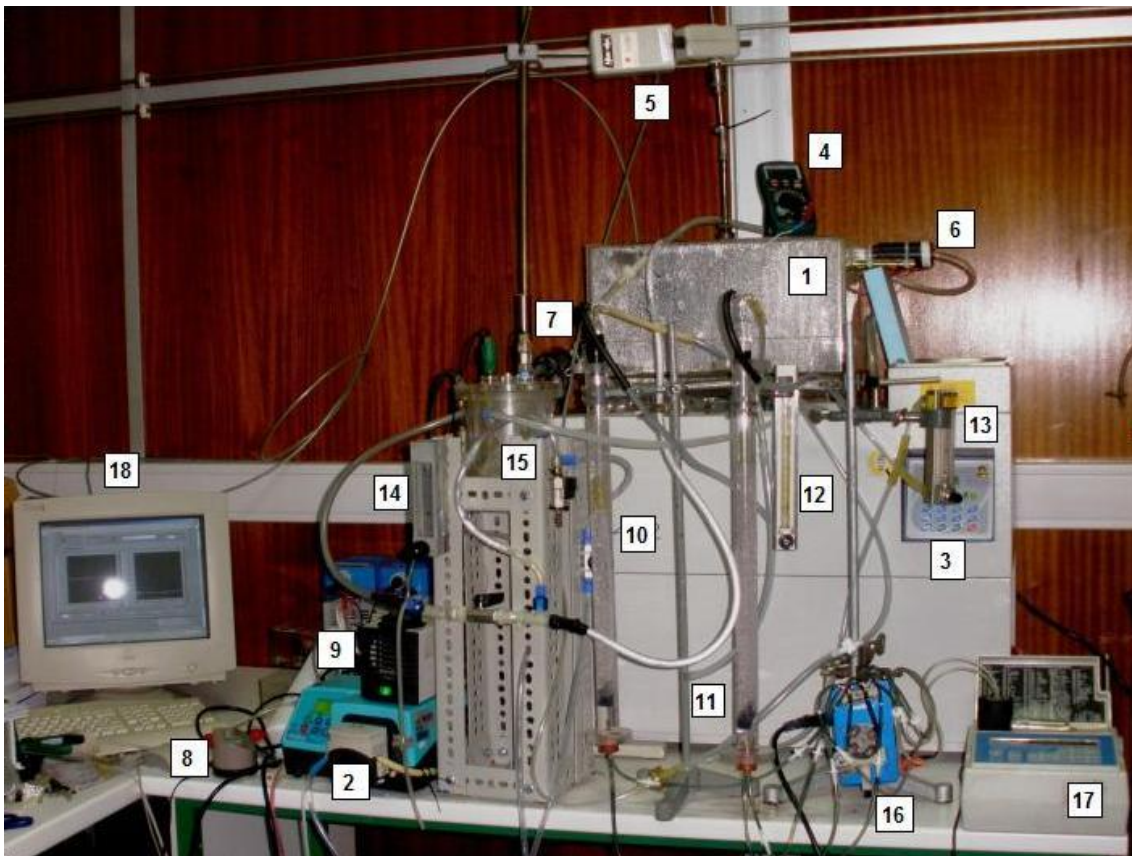


Figura 2.1 – Instalação utilizada para determinação de cloro combinado no ar

[1] A piscina semi-olímpica à escala laboratorial de 1:62,5 consiste num tanque rectangular em *perspex* com um comprimento de 40 cm e largura de 20 cm. O tanque contém 10,8 litros de água de piscina sintética o que corresponde a uma altura do nível de água de 13,5 cm.

O circuito de água e ar nesta piscina laboratorial é apresentado na figura seguinte

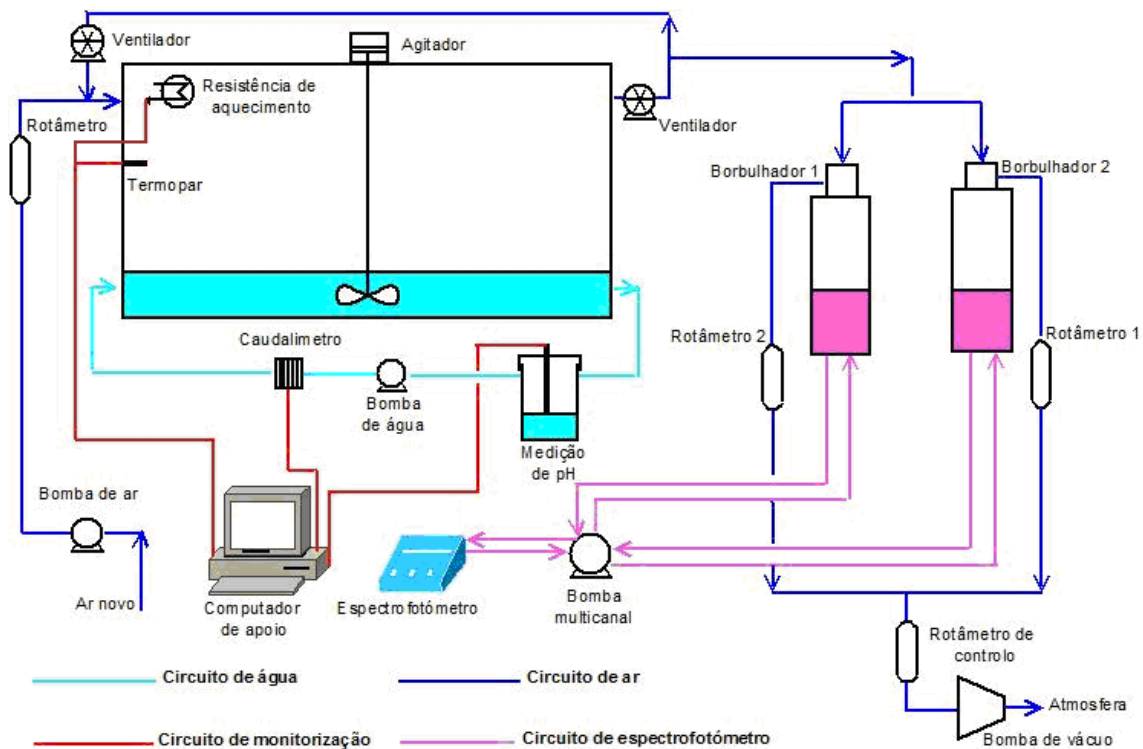


Figura 2.2 – Circuito de água e de ar na piscina à escala laboratorial

[2] A circulação de água entre o tanque e a célula de medição de pH é assegurada por uma bomba peristáltica marca Watson Marlow modelo 323. A directiva CNQ 93 recomenda que o caudal mínimo deva ser calculado pela seguinte expressão:

$$Q \left(\frac{m^3}{h} \right) = V/RH \quad (2.1)$$

Em que:

Q – Caudal (m^3)

V – Capacidade da piscina (m^3)

H – Profundidade da piscina (m)

R – Factor de recirculação

$$R = K \cdot f \quad (2.2)$$

Em que:

K – factor associado à eficácia do sistema de tratamento (banhistas/ m^3)

f – factor de ocupação específica ($m^2 \cdot h$ /banhista)

[3] O aquecimento da água entre 25 e 32°C foi efectuado por um banho termostaticado marca Nuve modelo BS402.

[4] A confirmação da temperatura da água da piscina foi obtida por um termopar previamente calibrado.

[5] A agitação da água foi introduzida por uma pá de agitação tipo “pitch blade” movida por agitador marca Heidolph modelo RZR 1. Esta agitação introduzida na água simula a turbulência que possa existir pelo facto de existirem nadadores e equivale a uma energia dissipada por volume de água de piscina conforme é referido por Sá (2006).

[6] e [7] A recirculação de ar é efectuada por 2 ventiladores marca Micronel modelo D301 que permitem um caudal total constante de 3 L/min. Um está localizado junto à entrada da piscina a uma altura ligeiramente acima da linha de água e o outro encontra-se à saída no tanque a uma altura superior à da entrada, para se conseguir uma boa mistura hidrodinâmica.

[8] A entrada de ar novo foi realizada por uma bomba peristáltica marca Elite modelo 801 e o caudal medido num rotâmetro Rotal modelo 6,3/250 que variou entre 300 e 750 mL/min para se obter as razões ar novo/ar reciclado de 10, 20 e 25%. A entrada de ar novo é efectuada na conduta de recirculação mesmo junto ao bocal de entrada de ar na piscina.

[9] A extracção ou exaustão de ar da piscina é efectuada por uma bomba de vácuo marca Knf modelo N86 com variação de caudal idêntico ao da bomba de ar novo. Esta exaustão tem a sua saída na tubagem de recirculação.

[10] e [11] As células de borbulhamento e análise do Cloro Total+O₂ ou Cloro Livre+O₂ no ar de saída da piscina laboratorial são de idêntica dimensão e material (*perspex*). No interior de cada célula existe um tubo concêntrico que termina num difusor. O ar passa em paralelo pelas 2 células podendo-se por diferença conhecer a concentração de cloraminas acumulada ao longo do tempo.

[12] e [13] A regulação dos caudais que circulam dentro das células de borbulhamento é efectuada por 2 rotâmetros marca Fisher Porter modelo D10A6131NA1BXXX e marca B2.

[14] O rotâmetro marca Krohne modelo 265 426/2 controla o caudal de ar que sai para as células de borbulhamento (soma dos caudais que saem dos outros 2 rotâmetros).

[15] A água da piscina é recirculada e passa por uma célula onde o pH é monitorizado por eléctrodo marca Hanna modelo HI 1001.

[16] A bomba multicanal de marca Lsmatec modelo ISM056A é utilizada para circular as soluções borbulhadas dos borbulhadores para o espectrofotómetro e vice-versa.

[17] O espectrofotómetro Hach DR 2000 regulado para o comprimento de onda de 515 nm e com uma célula de fluxo permitiu determinar a absorvância ou a concentração ao longo do tempo dos circuitos das soluções borbulhadas.

[18] No computador de apoio existe uma aplicação em Labview realizada pelo Mestre Luís Carlos que permite monitorizar o caudal de recirculação de água, pH e controlar a temperatura do ar na piscina.

2.2 - Materiais e Reagentes

A água desionizada usada na preparação de todas as soluções apresentou uma condutividade inferior a 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A água de piscina com cloro combinado ou cloraminas foi realizada segundo o procedimento indicado por Sá, 2006. Esta água sintética foi realizada juntando 11L água, 0,1 mL numa solução de hipoclorito de sódio 50 g/L, 10 mL numa solução de Fluido Humano Artificial (FHA) e 100 mL de uma solução de 350 mg/L de ácidos húmicos. A composição do meio FHA é apresentada pelo mesmo autor e mostrada na tabela 2.1. Após a adição deste meio obtém-se na água de piscina sintética uma concentração orgânica e inorgânica idêntica à que aproximadamente 90 nadadores deixariam numa água de piscina real.

Tabela 2.1 - Composição do Fluido Humano Artificial (FHA)

| Compostos | Conc. (mg/l) |
|----------------------------------|---------------------|
| Ureia | 1520 |
| Ác. Úrico | 21,5 |
| Ác. Hipúrico | 31,7 |
| Ác. Cítrico | 30,4 |
| Creatinina | 55,2 |
| Histidina | 302 |
| Ác. Láctico | 631,7 |
| NaCl | 3157 |
| KCl | 176,8 |
| Na ₂ SO ₄ | 219,3 |
| NaH ₂ PO ₄ | 1304,3 |
| NH ₄ Cl | 57,1 |

A água de piscina sintética esteve durante 10 dias num saco de volume variável para evitar contacto com o ar, e conseqüente perda de cloraminas, até a concentração de cloro combinado ter um valor estabilizado.

Os reagentes utilizados para análise do cloro livre e cloro total foram sulfato de ferro e amónio (solução de SFA com 1,106 g/L), DPD (solução de 1,1 g/L), tampão fosfato (solução de 24 g/L Na₂HPO₄ e 46 g/L KH₂PO₄) e iodeto de potássio (solução de 100 g/L). Nesta análise a solução de SFA foi devidamente padronizada com dicromato de potássio (solução de 0,491 g/L).

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. e não necessitaram de ser submetidos a qualquer processo de purificação adicional.

2.3 - Procedimento experimental

2.3.1 - Análise do cloro total, livre e combinado

Antes de iniciar os ensaios treinou-se bem os métodos de análise dos cloros total, combinado e livre na água e procedeu-se à elaboração de uma recta de calibração absorvância vs concentração de cloro (livre ou total).

2.3.2 - Montagem da instalação e ensaio de estanquidade

Após montagem de partes da instalação da piscina laboratorial que foi movida da FEUP para o laboratório do CIETI no ISEP procedeu-se a análises de estanquidade no circuito de água e do ar.

Em seguida foram efectuados vários ensaios apenas com água para testar gamas possíveis de caudais de água e ar e calibraram-se os respectivos rotâmetros.

2.3.3 Elaboração de água de piscina sintética

Realizaram-se 11 litros de água de piscina sintética que ficaram durante 10 dias em saco de volume variável até a concentração de cloro combinado estar estabilizada em 0,5 mg Cl_2/L .

2.3.4 - Desenvolvimento do método de análise das cloraminas no ar

Para a análise das cloraminas no ar foi desenvolvido um método que se baseia nos mesmos princípios propostos para a análise do cloro livre e total na água referido no manual de análise de água e água residual designado por Standard Methods (1992).

O caudal de ar que se pretende analisar conforme se pode ver na figura 2.3 é subdividido e borbulhado em paralelo em 2 células em forma de colunas que contêm uma solução para reagir com o cloro total e com o cloro livre. Estas soluções de borbulhamento têm a mesma composição referida pelo Standard Methods (1992), ou seja, DPD e tampão fosfato ou DPD, tampão fosfato e KI para cloro livre ou cloro total, respectivamente.

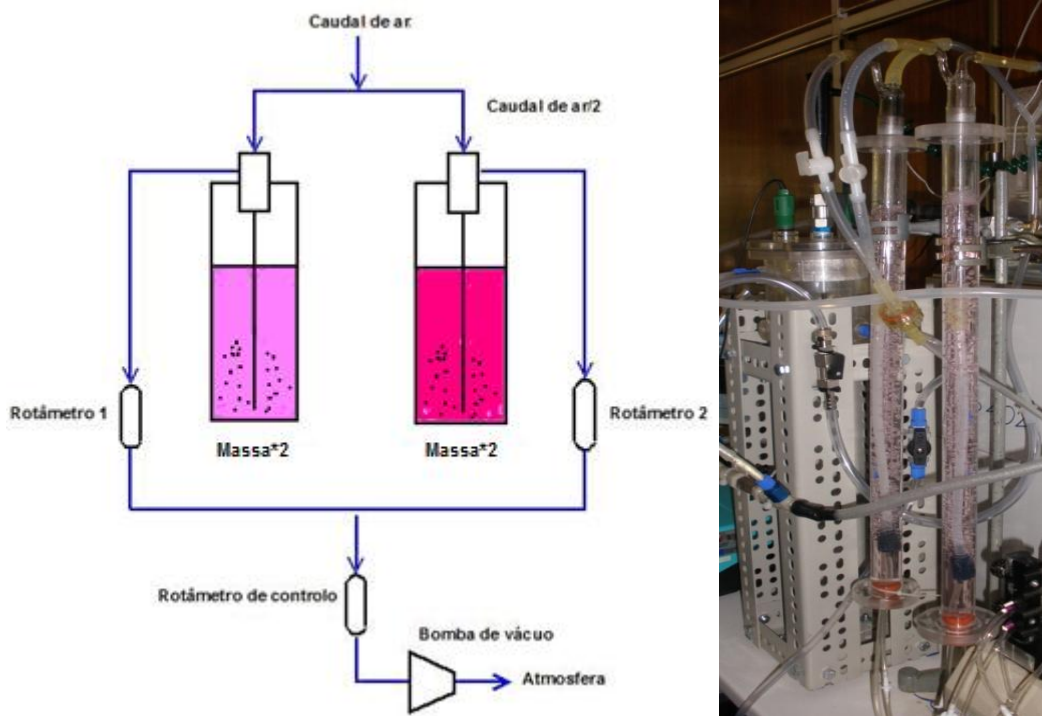


Figura 2.3 – Células de borbulhamento

Houve o cuidado de escolher duas células longas de diâmetro reduzido para aumentar o tempo de residência para absorção dos cloros total e livre nas soluções de borbulhamento. Este tempo de residência deverá ser o maior possível de forma a aumentar a transferência de massa e a posterior reacção com DPD.

As soluções de borbulhamento circulam em circuito fechado com a ajuda de uma bomba peristáltica de duplo canal entre as células e o espectrofotómetro. Neste espectrofotómetro existem 2 células de fluxo (ver figura 2.4) que alternadamente e ao longo do tempo permitem conhecer a sua diferença de cor, ou seja, as concentrações acumuladas de cloro total e livre. Por diferença destes 2 perfis conhece-se o perfil do cloro combinado (cloraminas).



Figura 2.4 – Células de fluxo

A cor das soluções borbulhadas foi analisada num espectrofotómetro Hach DR 2000 regulado para o comprimento de onda de 515 nm.

Considerando a seguinte célula de borbulhamento:

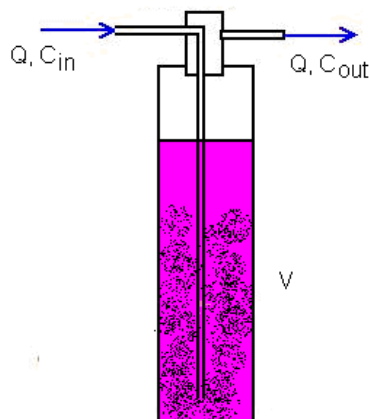


Figura 2.5 – Fluxos de massa numa célula de borbulhamento

pode-se realizar um balanço de massa da seguinte forma:

$$\frac{Q}{2} C_{in} - \frac{Q}{2} C_{out} = \frac{VdC}{dt} \quad (2.3)$$

Como C_{out} é pequeno relativamente a C_{in} fica-se com:

$$C_{in} = \frac{\frac{VdC}{dt}}{\frac{Q}{2}} \quad (2.4)$$

Em que:

C_{in} – Concentração à entrada do borbulhador (mg/L)

C_{out} – Concentração à saída do borbulhador (mg/L)

$Q/2$ – Caudal de ar (m³/min)

V – Volume de líquido no borbulhador (L)

Se C for a concentração de cloro combinado (ou cloraminas) no ar, o cálculo da massa transferida para a solução de borbulhamento nos 45 minutos de ensaio pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$m = \int_0^{45} \left(\frac{VdC}{dt} \right) dt \quad (2.5)$$

Sabe-se que o oxigénio é um interferente desta análise porque reage com o DPD para formar o “Wuster dye”, mas como se tem 2 borbulhamentos em paralelo e de igual caudal, este efeito é anulado. Através da realização de 2 ensaios, confirmou-se que o O₂ reage da mesma forma em ambas as soluções de borbulhamento. O resultado da evolução temporal da absorvância das 2 células de borbulhamento é mostrado na figura 2.6.

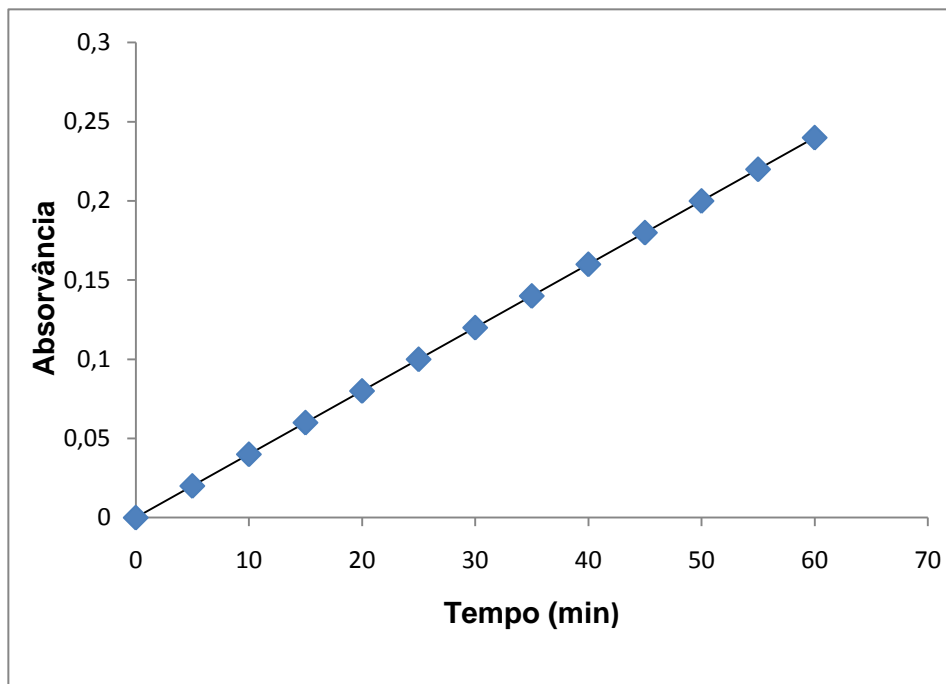


Figura 2.6 – Absorvância vs tempo para o ensaio em branco com um caudal de ar de 0,3 L/min.

2.3.5 - Descrição do ensaio de transferência das cloraminas da água para o ar

Primeiro colocou-se a água de piscina sintética na piscina à escala laboratorial através da bomba peristáltica. Em seguida verificou-se o pH da água e ajustou-se o seu valor para 7,2 - 7,8, com ajuda da bomba de circulação da água e regulando o caudal para 100 mL/min.

Antes de iniciar o ensaio de transferência de massa determinou-se o cloro livre e o cloro total e pela diferença obteve-se o cloro combinado na água.

O banho termostaticado foi ligado e ajustou-se a temperatura para o valor de 25, 28 ou 32°C. Enquanto se espera pela estabilização da temperatura preparou-se as soluções de borbulhamento, cada uma com água desionizada, 5 mL de solução tampão fosfato e 5 mL de solução de DPD. Numa das soluções de borbulhamento colocou-se ainda 20 mL de solução 100 g/L de KI.

Em seguida introduziu-se as soluções de borbulhamento nas células de medição (100 mL em cada) e verificou se o pH, que deverá estar entre 6,2 e 6,5.

Por fim, ligou-se a bomba peristáltica de duplo canal e em simultâneo o cronómetro, a bomba de ar novo, o agitador e a bomba de vácuo para extracção do ar da piscina.

O tempo de cada ensaio foi de 45 minutos e durante este tempo procedeu-se às leituras de absorvância nas células de fluxo de 5 em 5 minutos.

Realizaram-se vários ensaios o que permitiu avaliar a evolução temporal das cloraminas no ar da piscina tendo em conta a temperatura (25, 30 e 32°C), a agitação (0, 65 e 100 rpm), a razão de ar novo/ar reciclado (10, 20 e 25%) e a concentração de cloro combinado inicial na água (0,5, 0,9, 1,25 mg Cl_2/L)

3 - Resultados e discussão

O primeiro ensaio utilizado no estudo da transferência de massa de cloro combinado (ou cloraminas) da água de piscina sintética para o ar sobrejacente não utilizou qualquer agitação da água, a temperatura da água foi igual a 30°C, a razão Ar novo/Ar reciclado igual a 10% e a concentração inicial de cloro combinado na água foi de 0,5 mg Cl₂/L.

O caudal de ar proveniente da piscina laboratorial foi subdividido em 2 correntes de igual caudal, os valores de cloro livre + oxigénio, cloro total + oxigénio e cloro combinado podem ser observados na figura 3.1.

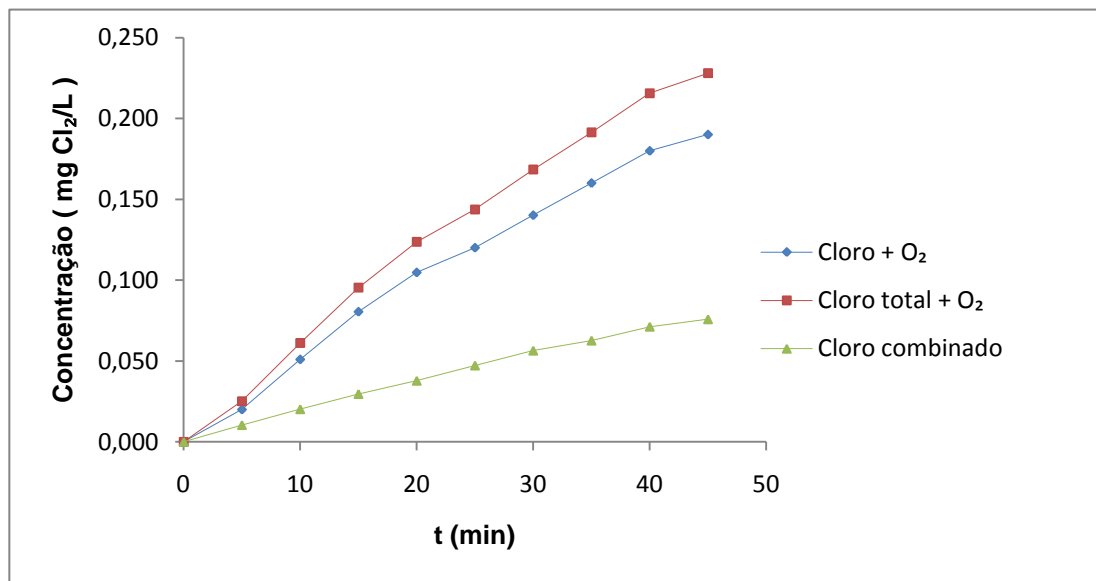


Figura 3.1 – Evolução temporal da concentração de cloro total + oxigénio, cloro livre + oxigénio e cloro combinado nas soluções de borbulhamento

A evolução temporal da concentração de cloro combinado (ou cloraminas) na célula de borbulhamento pode ser representada pela diferença entre as 2 curvas mencionadas (cloro total + oxigénio e cloro livre + oxigénio).

A concentração de cloro combinado na célula de borbulhamento pode ser convertida em concentração de cloro combinado no ar saído da piscina tendo em conta a equação 2.4. No entanto deve-se multiplicar a massa por 2 devido à subdivisão de caudal. A evolução temporal desta concentração de cloro combinado é representada na figura 3.2.

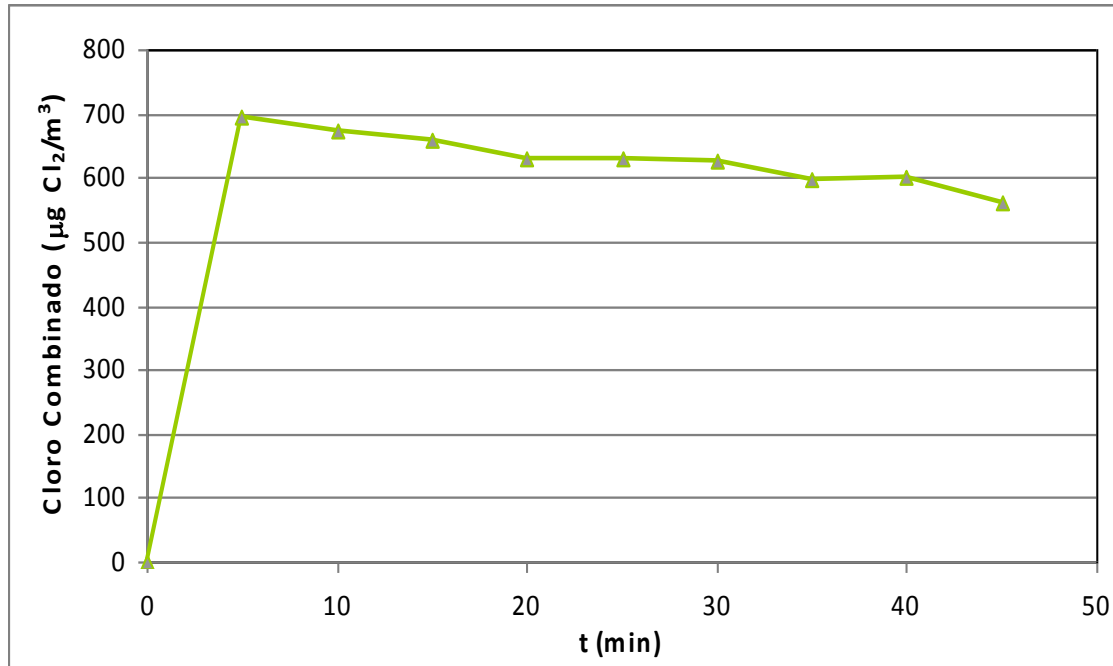


Figura 3.2 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar à saída da piscina laboratorial.

Ainda antes de se efectuar o ajuste dos resultados obtidos experimentalmente aos previstos pelo modelo de transferência de massa descrito na secção 1.10.3 foi necessário determinar o coeficiente de Henry para as cloraminas a 30°C. O valor obtido foi de 0,00199.

A equação diferencial correspondente ao modelo de transferência de massa foi então integrada numericamente recorrendo ao método de Euler que se baseia na aproximação das derivadas por diferenças finitas progressivas da seguinte forma:

$$\frac{C_{G_{i+1}} - C_{G_i}}{h} = -\frac{Q_G C_{G_i}}{V_G} + K_L \left(C_0 e^{-kt} - \frac{C_{G_i}}{H} \right) \frac{A}{V_G} \quad (3.1)$$

Evidenciando $C_{G_{i+1}}$ fica:

$$C_{G_{i+1}} = h^* \left(-\frac{Q_G C_{G_i}}{V_G} + K_L \left(C_0 e^{-kt} - \frac{C_{G_i}}{H} \right) \frac{A}{V_G} \right) + C_{G_i} \quad (3.2)$$

Por fim, minimizou-se o somatório dos resíduos elevados ao quadrado recorrendo a um método quasi-newtoniano, disponível na aplicação solver do software Excel. Estas minimizações tiveram 3 parâmetros de ajuste: o coeficiente de Henry, a constante de volatilização e o coeficiente de transferência de massa. Optou-se por apresentar os resultados nas figuras seguintes remetendo os seus valores para a tabela A5 em anexo

Os resultados experimentais e os obtidos pelo modelo para a evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina com 3 velocidades de agitação diferentes são apresentados na figura 3.3. Os resultados relativos aos ajustes estão disponíveis na tabela A1 em Anexos.

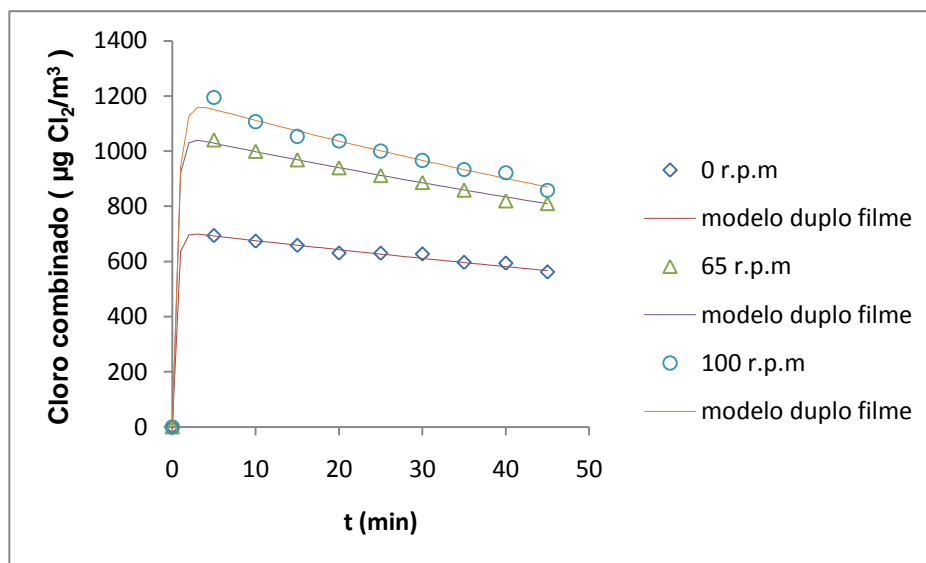


Figura 3.3 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para as velocidade de rotação da pá de 0, 65 e 100 r.p.m.

Os resultados experimentais e os obtidos pelo modelo para a evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina com 3 temperaturas de água são apresentados na figura 3.4. Os resultados relativos aos ajustes estão disponíveis na tabela A3 em Anexos.

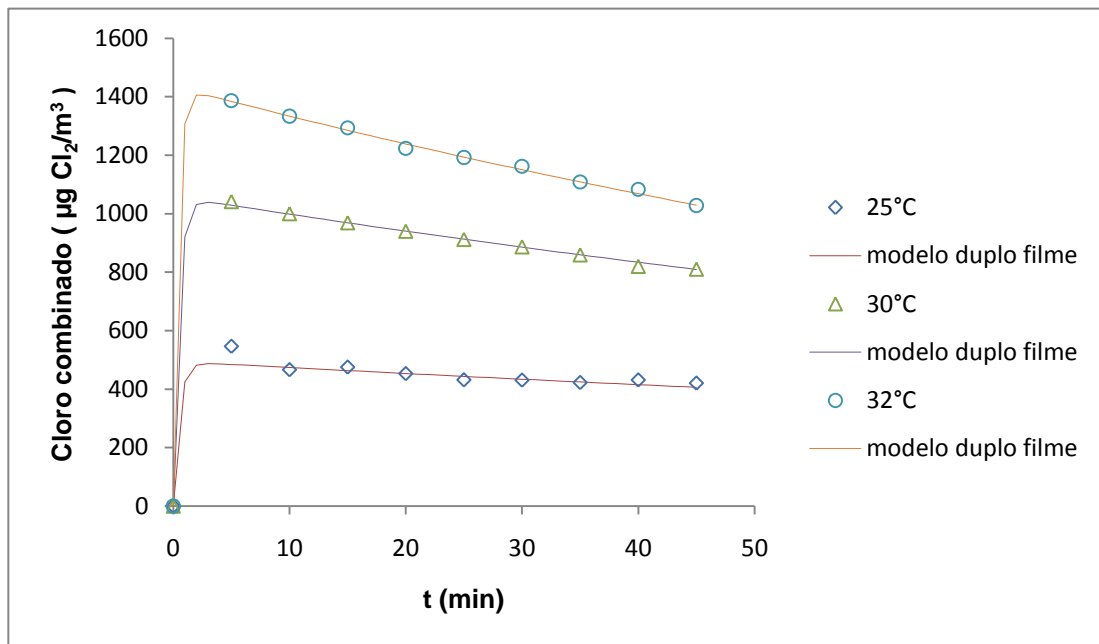


Figura 3.4 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para as temperaturas 25, 30 e 32°C.

Diferentes razões Ar novo/Ar reciclado de 10 e 20%, e 10 e 25% são apresentados nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Os resultados relativos aos ajustes estão disponíveis na tabela A2 em Anexos.

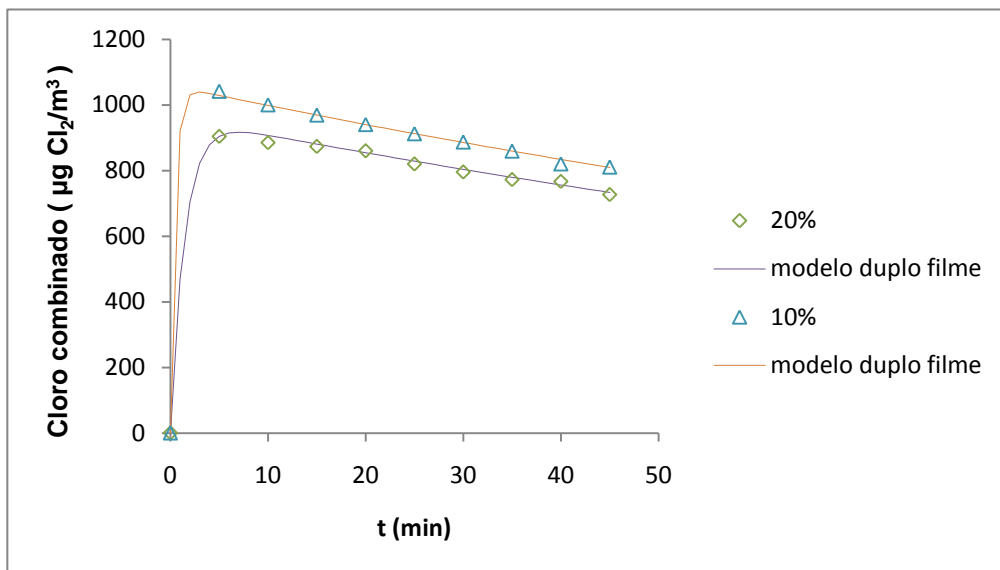


Figura 3.5 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de razão ar novo/ar reciclado de 10 e 20 %.

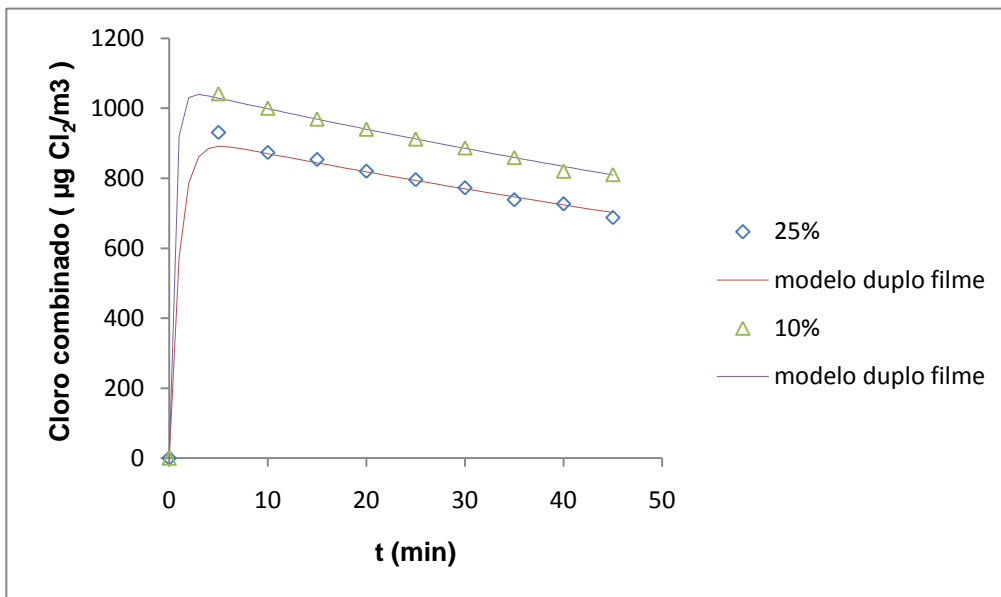


Figura 3.6 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de razão ar novo/ar reciclado de 10 e 25%.

Por fim variou-se a concentração de cloro combinado inicial e os resultados obtidos são apresentados na figura 3.7 e os dados relativos ao ajuste apresentam-se na na tabela A4 em Anexos.

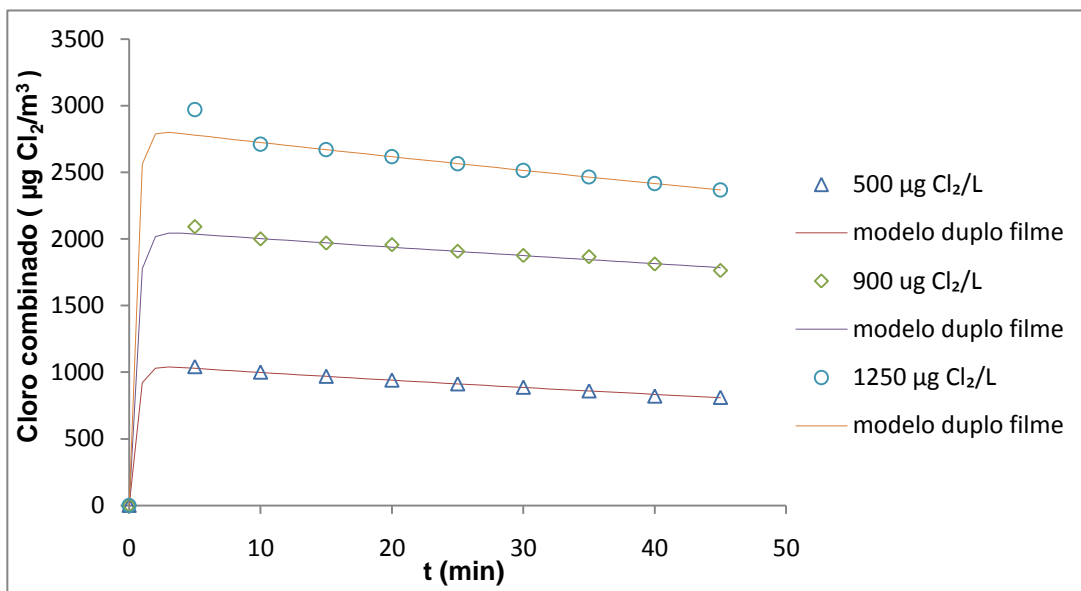


Figura 3.7 – Evolução temporal da concentração de cloro combinado no ar da piscina para valores de concentração inicial de cloro combinado na água de piscina de 500 µg/L, 900 µg/L e 1250 µg/L.

Os coeficientes de transferência de massa obtidos pelo ajuste dos resultados experimentais ao modelo para os quatro factores em estudo são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Coeficientes de transferência de massa para a variação da temperatura da água, agitação, razão de ar novo/ar reciclado e concentração de cloro combinado inicial.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T (°C) | 30 | 30 | 30 | 25 | 30 | 32 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitação (r.p.m) | 0 | 65 | 100 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| CL ₀ (µg/L) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 900 | 1250 |
| Ar novo/ Ar reciclado (%) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 25 | 10 | 10 | 10 |
| K_L *10⁻⁴ (m/min) | 3,05 | 3,68 | 3,78 | 1,7 | 3,68 | 5,02 | 3,68 | 1,88 | 2,30 | 3,68 | 3,95 | 4,10 |

Verifica-se que o coeficiente de transferência de massa, K_L , obtido em todos os ensaios tem um valor na ordem dos 10^{-4} m/min. Esta ordem de grandeza já tinha sido obtida para os coeficientes de transferência de massa de alguns dos THMs, como o BDCM e TCM, em Sá (2006). Comparativamente a esse estudo os valores de K_L obtidos para as cloraminas são, aproximadamente, 1 a 2 ordens de grandeza superiores aos obtidos para o cloro (HOCl). Este resultado confirma as características físicas dos compostos e era esperado.

O valor de K_L mais elevado, $5,02 \cdot 10^{-4}$ m/min, foi obtido no ensaio com a temperatura da água mais elevada (32°C). Aliás a temperatura é, sem dúvida, a variável que mais influencia a velocidade de transferência de massa seguido da agitação e por fim a concentração inicial de cloro combinado na água. Ao passar-se numa temperatura na água de 25 para 30°C o K_L aumenta 2,2 vezes, mas se a temperatura subir para os 32°C o aumento do seu valor é 2,95 vezes.

A variação da razão ar novo/ar reciclado é de facto o factor que menos influencia os resultados obtidos, talvez por que a esta escala laboratorial o aumento da velocidade paralela ao plano de água não seja suficiente para influenciar significativamente a transferência de massa.

Embora não se apresentem esses valores verificou-se que o balanço de massa às cloraminas na água não correspondeu ao que foi retido nas células de borbulhamento. Isto é libertou-se mais cloraminas da água para o ar do que aquelas que foram retidas nas células de borbulhamento. A principal causa tem haver sobretudo com a eficiência de absorção e depois com a posterior reacção.

4 - Conclusões

O trabalho permitiu determinar coeficientes de transferência de massa para as cloraminas da água para ao ar de uma piscina coberta à escala laboratorial. Os valores obtidos vão desde 1,7 a $5,02 \cdot 10^4$ m/min dependendo das condições da temperatura da água, agitação, razão de ar novo/ar recirculado e concentração inicial de cloraminas na água. Estes valores são da mesma ordem de grandeza de outros SPDs, como o BDCM e TCM, estudados na mesma instalação.

A temperatura é a variável que mais influência a velocidade de transferência de massa seguido da agitação e por fim a concentração inicial de cloro combinado na água. Ao passar-se duma temperatura na água de 25 para 30°C o K_L aumenta 2,2 vezes, mas se a temperatura subir para os 32°C o aumento do seu valor é 2,95 vezes. A variação da razão ar novo/ar recirculado foi o factor que menos influenciou os valores do coeficiente de transferência de massa, talvez por que a esta escala laboratorial o aumento da velocidade paralela ao plano de água não seja suficiente.

Desenvolveu-se um método para análise das cloraminas no ar que se baseia nos mesmos princípios propostos para a análise do cloro livre e total na água referido no manual de análise de água e água residual designado por Standard Methods. O caudal de ar que se pretende analisar é subdividido e borbulhado em paralelo em 2 células, em forma de colunas, que contêm soluções para reagir com o cloro total e o cloro livre. Estas soluções de borbulhamento têm a mesma composição referida para o método de análise das mesmas substâncias na água.

Embora o método seja expedito para determinar os coeficientes de transferência de massa verificou-se que a quantidade de cloraminas proveniente da água é superior em massa ao que ficou retido nas células de borbulhamento. O motivo é, provavelmente, o tempo de residência ou a baixa eficiência da absorção destes compostos nas soluções de borbulhamento e, menos provável, a baixa conversão sua reacção com o DPD.

5 - Sugestões para trabalhos futuros

- 1- O estudo da transferência de massa nas células de borbulhamento permitiria aumentar a eficiência de retenção das cloraminas do ar pelo método desenvolvido.
- 2- O estudo da cinética das reacções entre o cloro livre e total com o DPD também poderia ajudar o ponto anterior.
- 3- Utilizar um método de detecção tipo MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry) e o método desenvolvido neste trabalho para analisar as cloraminas no ar e confirmar os resultados obtidos para os coeficientes de transferência de massa e os obtidos para a eficiência de retenção nas células de borbulhamento.

Um método como o MIMS permite distinguir entre monoclорamina, dicloramina e tricloramina e se estas são de origem orgânica ou inorgânica.

- 4- Realizar mais ensaios variando a agitação, a concentração e a renovação de ar para confirmar as conclusões deste trabalho.
- 5- Há eléctrodos que permitem analisar em contínuo o cloro livre na água. A possibilidade de utilizar um eléctrodo durante os ensaios de transferência de massa permitiria ficar a conhecer a concentração de cloro livre na água em qualquer instante.

Referências bibliográficas

Aggazzotti G., Predieri G. (1986) Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy: levels of VHO in drinking waters, surface water and swimming pools. *Water Res.*; 20:959–963.

Aggazzotti G., Fantuzzi G., Tartoni P.L., Predieri G. (1990) Plasma chloroform concentration in swimmers using indoor swimming pools. *Archives of Environmental Health*, 45 A(3): 175–179.

Aggazzotti G., Fantuzzi G., Righi E., Tartoni P.L., Cassinadri T., Predieri G. (1993) Chloroform in alveolar air of individuals attending indoor swimming pools. *Archives of Environmental Health*, 48: 250–254.

Sá, C. (2006) Qualidade do Ar e da Água em Piscinas Cobertas e a sua Relação com o Processo de desinfecção, Tese de Doutorado, FEUP.

Andrade, N. J., Macêdo, J. A. B. (1996) Higienização na indústria de alimentos, Varela, São Paulo, 189.

Bagatin, E.; Costa, E. A. (2006) Doenças das vias aéreas superiores, *J. bras. pneumol.* São Paulo, 32(2): S17-S26.

Barbee, S. J., Thackara, J. W. and Rinehart, W. E. (1983) Acute inhalation toxicology of nitrogen trichloride. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 44(2): 145-146.

Bar-Yishay E., Gur I., Inbar O., Neuman I., Dlin R., Godfrey S. (1982) Differences between swimming and running as stimuli for exercise-induced asthma, *Eur. J. Appl. Physiol Occup. Physiol.*, 48: 387–397.

Batterman, S., Huang, W., Wang, Z., and Zhang, L. (2000) Reduction of ingestion exposure to trihalomethanes due to volatilization, *Environmental Science and Technology*, 34 (20): 4418-4424.

Beech J. A., Diaz R., Ordaz C., Palomeque B. (1980) Nitrates, chlorates, and trihalomethanes in swimming pool water. *Am. J. Public Health*, 70: 79–82.

Belda J., Ricart S., Casan P., Giner J., Bellido-Casado J., Torrejon M., (2008) Airway inflammation in the elite athlete and type of sport. *Br. J. Sports Med.*, 42:244–248.

Beleza V., Santos R., Pinto M. (2007) Piscinas, tratamento de águas e utilização de energia, Edições Politema.

Bernard A., Carbonnelle S., Michel O., Higuete S., de Burbure C., Buchet J-P, Hermans C., Dumont X. Doyle I. (2003) Lung hyperpermeability and asthma prevalence in school children: unexpected associations with the attendance in indoor chlorinated swimming pools, *Occupational and Environmental Medicine*, 60: 385–394.

Bundgaard, A., Schmidt, A., Ingemann-Hansen T., Halkjaer-Kristensen, J. (1982) Exercise-induced asthma after swimming and bicycle exercise, *Eur. J. Respir. Dis.*, 63:245–248.

Carbonnelle S., Francaux M., Doyle I., Dumont X., de Burbure C., Morel G., Michel O., Bernard A. (2002) Changes in serum pneumoproteins caused by short-term exposures to nitrogen trichloride in indoor chlorinated swimming pools. *Biomarkers*, 7(6): 464 478.

Carlsen KH, Oseid S, Odden H, Mellbye E. (1989) The response to heavy swimming exercise in children with and without bronchial asthma. In: Morehouse C.A., editor. *Children and Exercise XIII*. Champaign, IL: Human Kinetics Publishers, 351–360.

Carswell, J. K., Clark, M. R., Dorsey, P. (1977) Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water. In: *Conference On Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, 2, Gatlinburg. Gatlinburg: Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency - EPA, 1-84.

Chapin, R. M. (1929) Dichloro-Amine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2112.

Christiani D. C., Malo J. L. (1999) Upper airways involvement. In: Bernstein IL, Chan-Yeun M, Malo JL, Bernstei DI, editors. *Asthma in the workplace*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 331-9.

Corbett, R. E. (1953) Studies of N-halogeno-compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*

Dychdala, G. R. (1977) Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S., 1991, (Ed.) *Disinfection, sterilization and preservation*, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 167-195.

Erdinger, L., Kirsch, F. und Sonntag, H.-G. (1997) Kalium als ein Indikator der anthropogenen Belastung von Schwimmbadwasser. *Zbl Hyg*, 200, 297-308.

Evans, O., Cantú, R., Bahymer, T. D., Kryak, D. D., Dufour, A. P. (2001) A pilot study to determine the water volume ingested by recreational swimmers. Paper presented to 2001 Annual Meeting of the Society for Risk Analysis, Seattle, Washington, 2–5 December 2001.

Fitch, K. D and Morton, A. R. (1971) Specificity of exercise in exercise-induced asthma. *BMJ*; 4(5787):577–581.

Frimmel, F. H. and Jahnel, J. B. (2003) Formation of haloforms in drinking water. in *The handbook of environmental chemistry*, 5, Part G:1-19.

Gray, E. T. (1978) Chloramine equilibria and the kinetics of disproportionation in aqueous solution,. *A. C. S. Symposium Series*, 82:16, 264.

Gagnaire, F., Azim, S., Bonnet, P., Hecht, G. and Héry, M. (1994) Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *J. Appl. Toxicol.* 14(6): 405-409.

Granstrom, M. L. (1954) The disproportionation of monochloramine, PhD Thesis, Harvard University, Cambridge Mass., Quoted from Selleck in 1991.

Gérardin, F., Gerber, J. M., Héry, M., Quénis, B. (1999) Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail – N° 177, 4^o trimestre.

Gordon, G., Sweetin, D., Smith, K., Pacey, G., Talanta (1991) Improvements in the N,N-diethyl-p-phenylenediamine method for the determination of free and combined residual chlorine through the use of FIA., 38, 145.

Gunkel, K. and Jessen, H.-J. (1986) Untersuchungen über den Harnstoffeintrag in das Badewasser. *Acta hydrochim hydrobiol* 14, 451-461.

Helenius I, Ryttilä P, Sarna S, Lumme A, Helenius M, Remes V, Haahtela T. (2002) Effect of continuing or finishing high-level sports on airway inflammation, bronchial

hyperresponsiveness, and asthma: a 5-year prospective follow-up study of 42 highly trained swimmers. *J Allergy Clin Immunol.*;109: 962–968.

Héry, M., Hecht, G., Gerber, J. M., Gendre, J. C., Hubert, G., Blachère, V., Rebuffaud, J., Dorotte, M., (1994) Exposition aux chloramines des les atmosphères des halls de piscine, *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, n° 156, pp. 285 – 292.

Holzworth, G., Balmer, R. G, Sony, L. (1984) The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. Henry's law constants for flashoff, *Water Res* 18:1421–1427.

Inbar, O., Dotan, R., Dlin, R. A., Neuman, I., Bar-Or, O. (1980) Breathing dry or humid air and exercise-induced asthma during swimming. *Eur J App Phys.*;44:43–50.

Jacobi, O. (1971) Die Inhaltsstoffe des normalen Stratum corneum und Callus menschlicher Haut. *Arch Derm Forsch*, 240, 107-118.

Jander, J. and Engelhardt, U. (1973) Nitrogen compounds of Chlorine, Bromine, and Iodine” from *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Colburn & Elsevier Scientific Publishing Co.2, 70.

Johnson, J. D., Jensen, J. (1983) THM and toxicity formation routes, rates and precursors. In: *AWWA Seminar Proceedings - Strategies For The Control Of Trihalomethanes*, Las Vegas, 1-21.

Jacobs, J. H., Spaan, S., van Rooy, G. B., Meliefste, C., Zaat, V. A., Rooyackers, J. M., (2007) Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. *Eur Respir J.*;29:690–698.

Kanerva, L., Vaheri E.(1993) Occupational allergic rhinitis in Finland. *Int Arch Occup Environ Health.*; 64(8):565-8.

Lahl, U., Bätjer, K., Duszeln, J. V., Gabel, B., Stachel, B., Thiemann W. (1981) Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Water Research*, 15: 803–814.

Lawrence, J. (1989) Humic acid and related substances in the environment. In: Afghan BK, editor. Analysis of trace organics in the aquatic environment. Boca Raton: CRC Press;.313-37.

Lévesque, B., Ayotte, P., LeBlanc, A., Dewailly, E., Prud'Homme, D., Lavoie, R., Allaire, S., Levallois, P. (1994) Evaluation of dermal and respiratory chloroform exposure in humans. Environmental Health Perspectives, 102: 1082–1087.

Levesque, B., Duchesne, J., Gingras, S., Lavoie, R., Prud'Homme, D., Bernard, E. (2006) The determinants of prevalence of health complaints among young competitive swimmers. Int Arch Occup Environ Health.; 80:32–39.

Li, J., Blatchley, E. R. (2007) Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. Environ Sci Technol., 41:6732–6739.

Margerum, D. W. (1978) Chlorination and the formation of N-chloro compounds in water treatment. Organometals & organometalloids: occurrence and fate in the environment. Amer. Chem. Soc. Symposium Series, 82(17): 278.

Marriot, N. G. (1995) Principles of food microbiology. Chapman & Hall, New York.

Matsumoto, I., Araki, H., Tsuda, K., Odajima, H., Nishima, S., Higaki, Y. (1999) Effects of swimming training on aerobic capacity and exercise induced bronchoconstriction in children with bronchial asthma. Thorax.;54:196–201.

Meyer, S. T. (1994) O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. Caderno saúde publica, 10(1):99-110.

Morris, J.C. (1966) The Acid Ionization Constant of HOCl from 5° to 35°, J. Phys. Chem., 70 (12), 3798.

Nikolaou, A.D., Kostopoulou, M.N., Lekkas, T.D. (1999) Organic by-products of drinking water chlorination. Global Nest: the Int. J. 1(3), 143-156.

Reggiani, E., Marugo, L., Delpino, A., Piastra, G., Chiodini, G., Odaglia G. A. (1988) Comparison of various exercise challenge tests on airway reactivity in atypical swimmers. *J Sports Med Phys Fitness.*; 28:394–401.

Richardson, S.D. (1998) Drinking water disinfection by-products in *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, John Wiley & Sons, Inc.

Richter, C. A., Azevedo Netto, J. M. (1991) *Tratamento de água*. Edgard Blucher, São Paulo.

Robson, H. L. (1993) Chloramines In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk, R.; Othmer, D.F. ed., 2nd ed., Vol. 4, 908-928, John Wiley & Sons, New York.

Roeske, W. (1980) *Schwimmbekkenwasser*. 1. Auflage, Verlag Otto Haase, Lübeck.

Santos, C. L. (1988) O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público. São Paulo;. [Dissertação de mestrado - Faculdade de Saúde Pública da USP].

Santos Filho, D. F. S. (1985) *Tecnologia de tratamento de água*. São Paulo: Nobel.

Selleck, R. E.,A (1991) Literature Review of Chlorine - Ammonia Reaction Chemistry, Private Paper, April.

Shusterman D. (1997) Upper respiratory tract disorders In: LaDou J., *Occupational and environmental medicine*. 2nd ed. Stanford CT: Appleton and Lange; 291-304.

Symons J. M., Stevens A. A., Clark R. M., Geldreich E. E., Love O. T., DeMarco J. (1981) Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. Cincinnati: EPA; 10-22. [EPA/600/2-81/156].

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. (1991) *Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse*. 3.ed. New York: McGraw Hill.

Thickett K. M., McCoach, J. S, Gerber J. M., Sadhra S., Burge P. S. (2002) Occupational asthma caused by chloramines in indoor swimming-pool air. *European Respiratory Journal*, 19(5): 827–832.

Weil, I. and Morris, J. C. (1949) Kinetic studies on Chloramines, *Journal Am. Chem. Soc.*, 71, 1664.

Weisel C. P., Shepard T. A. (1994) Chloroform exposure and the body burden associated with swimming in chlorinated pools. In: Wang RGM, editor. *Water Contamination and Health: Integration of Exposure Assessment Toxicology and Risk Assessment*. New York: Marcel Dekker, 135–148.

WHO (1999) Principles for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals. Geneva, World Health Organization (Environmental Health Criteria 210).

WHO (2000) Guidelines for Safe Recreational-Water Environments, Vol. 2: Swimming Pools, Spas and Similar Recreational-Water Environments. Geneva: World Health Organization.

WHO (2006) Guidelines for safe recreational water environments, Swimming pools and similar environments, Guidelines for safe recreational water environments, 2.

www.hach.com (acedido em 15-10-2009)

www.paraquenaolhefalteoar.com (acedido em 12-10-2009)

Yoon, J., Jensen, J. N. (1995) Chlorine transfer from inorganic monochloramine in chlorinated wastewater. *Water Environment Research*, 67(5):842-847.

Yves Bichsel and Urs von Gunten, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (22): 4040–4045.

Zwiener C., Richardson S. D., De Marini D. M., Grummt T., Glauner T., Frimmel F. H. (2007) Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ Sci Technol.*; 41:363–372.

Anexos

Tabela A 1 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes velocidades da pá de agitação (0, 65, e 100 r.p.m). $CL_0 = 500 \mu\text{g/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, razão ar novo/ar recirculado = 10%.

| Tempo (min) | Cloro combinado ($\mu\text{g/m}^3$) | | |
|----------------|---------------------------------------|----------|-----------|
| | 0 r.p.m | 65 r.p.m | 100 r.p.m |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 693,33 | 1041,33 | 1194,67 |
| 10 | 673,33 | 1000,00 | 1106,67 |
| 15 | 657,78 | 968,89 | 1053,33 |
| 20 | 630,00 | 940,00 | 1036,67 |
| 25 | 629,33 | 912,00 | 1000,00 |
| 30 | 626,67 | 886,67 | 966,67 |
| 35 | 596,19 | 859,05 | 933,33 |
| 40 | 593,33 | 820,00 | 921,67 |
| 45 | 561,48 | 810,37 | 857,78 |

Tabela A 2 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes temperaturas (25, 30 e 32°C). $CL_0 = 500 \mu\text{g/L}$, Agitação = 65 r.p.m, razão ar novo/ar recirculado = 10%.

| Tempo (min) | Cloro combinado ($\mu\text{g/m}^3$) | | |
|----------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | 25°C | 30°C | 32°C |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 546,67 | 1041,33 | 1386,67 |
| 10 | 466,67 | 1000,00 | 1333,33 |
| 15 | 475,56 | 968,89 | 1293,33 |
| 20 | 453,33 | 940,00 | 1223,33 |
| 25 | 432,00 | 912,00 | 1192,00 |
| 30 | 431,11 | 886,67 | 1162,22 |
| 35 | 422,86 | 859,05 | 1108,57 |
| 40 | 431,67 | 820,00 | 1083,33 |
| 45 | 420,74 | 810,37 | 1028,15 |

Tabela A 3 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes razões de ar novo/ar recirculado (10, 20 e 25%). $CL_0 = 500 \mu\text{g/L}$, Agitação = 65 r.p.m, $T = 30^\circ\text{C}$.

| Tempo (min) | Cloro combinado ($\mu\text{g/m}^3$) | | |
|-------------|---------------------------------------|--------|--------|
| | 10% | 20% | 25% |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 1041,33 | 904,00 | 930,13 |
| 10 | 1000,00 | 885,00 | 873,07 |
| 15 | 968,89 | 873,33 | 853,33 |
| 20 | 940,00 | 860,00 | 820,00 |
| 25 | 912,00 | 820,00 | 795,73 |
| 30 | 886,67 | 795,56 | 772,44 |
| 35 | 859,05 | 772,38 | 738,29 |
| 40 | 820,00 | 766,67 | 726,67 |
| 45 | 810,37 | 726,67 | 687,41 |

Tabela A 4 – Evolução temporal de cloro combinado no ar da piscina laboratorial nos ensaios com diferentes concentrações iniciais de cloro combinado (500, 900 e 1250 $\mu\text{g/L}$). $CL_0 = 500 \mu\text{g/L}$, Agitação = 65 r.p.m, $T = 30^\circ\text{C}$.

| Tempo (min) | Cloro combinado ($\mu\text{g/m}^3$) | | |
|-------------|---------------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 500 $\mu\text{g/L}$ | 900 $\mu\text{g/L}$ | 1250 $\mu\text{g/L}$ |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 1041,33 | 2092,00 | 2970,67 |
| 10 | 1000,00 | 2000,00 | 2713,33 |
| 15 | 968,89 | 1968,89 | 2684,44 |
| 20 | 940,00 | 1956,67 | 2600,00 |
| 25 | 912,00 | 1906,67 | 2565,33 |
| 30 | 886,67 | 1875,56 | 2526,67 |
| 35 | 859,05 | 1866,67 | 2464,76 |
| 40 | 820,00 | 1811,67 | 2401,67 |
| 45 | 810,37 | 1762,96 | 2368,89 |

Tabela A 5 – Dados e parâmetros utilizados no modelo duplo filme para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa.

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| T (°C) | 30 | 30 | 30 | 25 | 30 | 32 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitação (r.p.m) | 0 | 65 | 100 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| CL₀ (mg/L) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 900 | 1250 |
| Ar novo/ Ar recic (%) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 25 | 10 | 10 | 10 |
| A (m²) | 0,08 | 0,096 | 0,1 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 | 0,096 |
| V (m³) | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 | 0,0108 |
| Vg (m³) | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 | 0,0192 |
| H () | 0,0014 | 0,0021 | 0,0024 | 0,0010 | 0,0021 | 0,0029 | 0,0021 | 0,002 | 0,0019 | 0,0021 | 0,0023 | 0,0023 |
| k (1/min) | 0,005 | 0,006 | 0,007 | 0,00441 | 0,006 | 0,0074 | 0,006 | 0,00612 | 0,00615 | 0,006 | 0,0033 | 0,004 |
| ∑ R² | 2715 | 983 | 10615 | 16508 | 983 | 3174 | 983 | 5879 | 6998 | 983 | 15783 | 42080 |

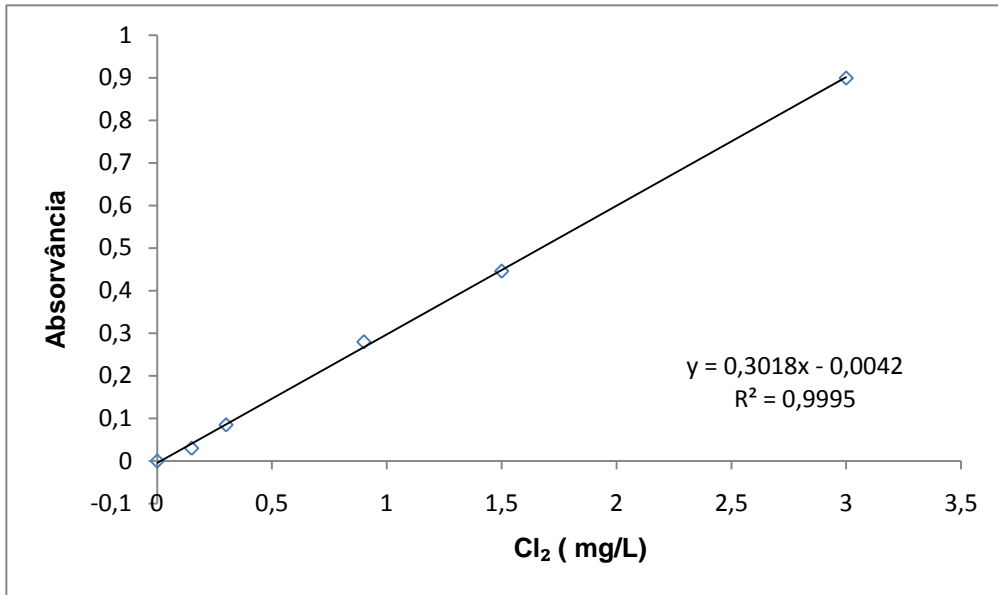


Figura A 1 – Recta de calibração do espectrofotómetro Hach para a determinação do cloro livre na água.

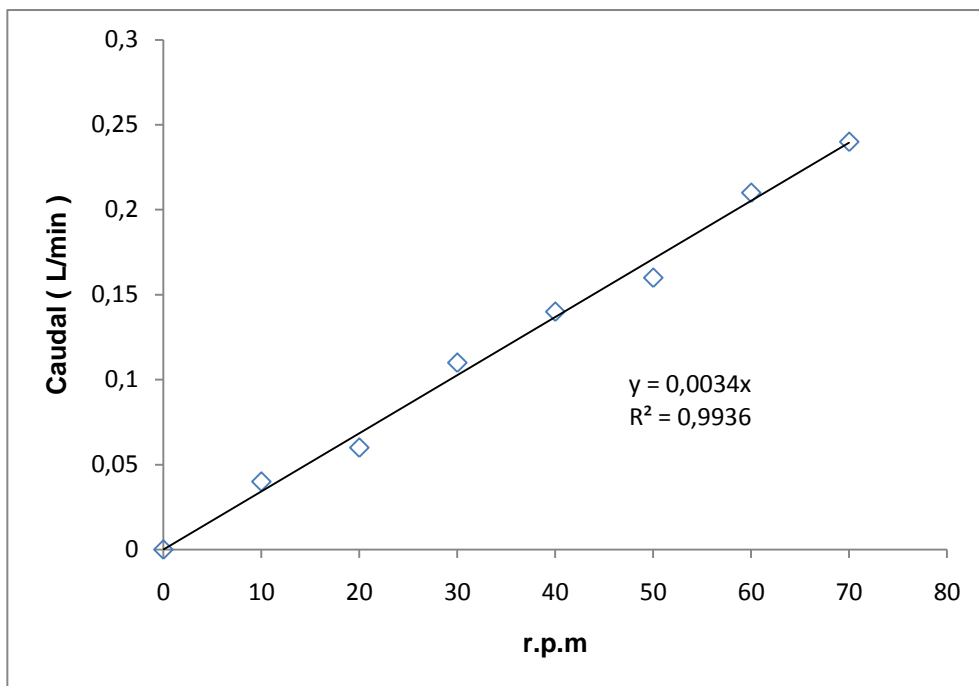


Figura A 2 – Recta de calibração da bomba de circulação de água

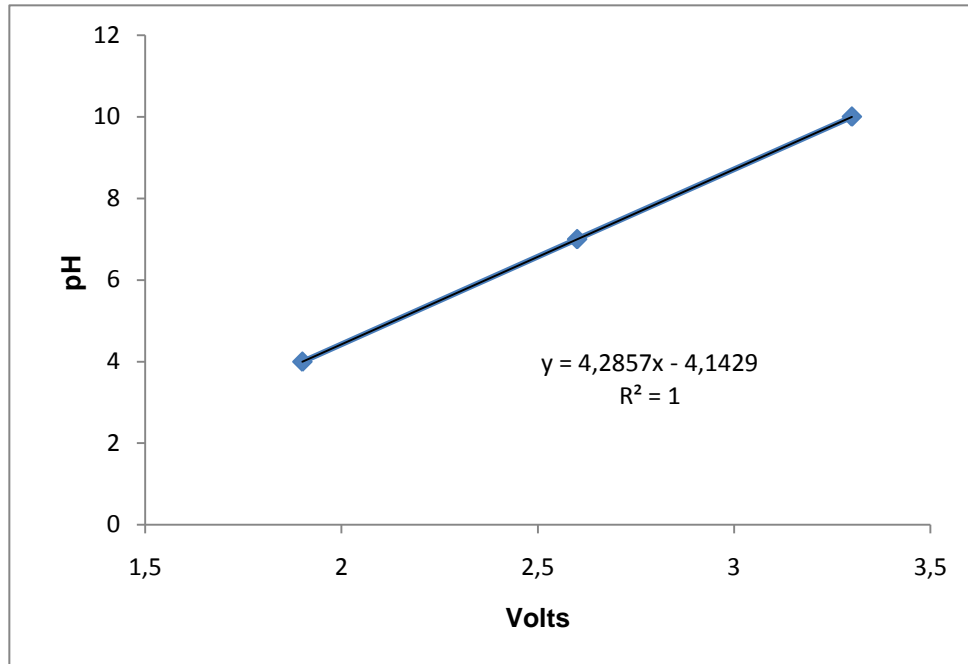


Figura A 3 – Recta de calibração do medidor de pH

C 1 - Determinação da normalidade da solução de dicromato de potássio:

$$[K_2Cr_2O_7] = \frac{\text{massa } K_2Cr_2O_7 * 1000}{1000 * 294,2/6} = \frac{0,491 \text{ g}}{294,2/6} = 0,010014 \text{ N}$$

C2 - Determinação do título de Sulfato de ferro e amónio (SAF):

$$[SAF] = \frac{N K_2Cr_2O_7 * ml K_2Cr_2O_7}{ml SAF} = \frac{0,010014 \text{ N} * 3,5 \text{ ml}}{100ml} = 0,0035 \text{ N}$$