

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

Cleber Duarte da Costa

**HIPOCLORITO E CLORITO DE SÓDIO: COMPARAÇÃO DE ESTABILIDADE DE
CLORO LIVRE**

Sorocaba

2021

Cleber Duarte da Costa

**HIPOCLORITO E CLORITO DE SÓDIO: COMPARAÇÃO DE ESTABILIDADE DE
CLORO LIVRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado (Departamento de Física, Química e Matemática), da Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

Sorocaba

2021

Costa, Cleber Duarte da

Hipoclorito e clorito de sódio: comparação de estabilidade de cloro livre / Cleber Duarte da Costa -- 2021.
42f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Luciana Camargo de Oliveira

Banca Examinadora: Andrea Pires Fernandes, Wander Gustavo Botero

Bibliografia

1. Estabilidade, Cloro Livre. I. Costa, Cleber Duarte da.
II. Título.



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780

Telefone: (15) 32296128 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 5/2021/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

CLEBER DUARTE DA COSTA

HIPOCLORITO E CLORITO DE SÓDIO: COMPARAÇÃO DE ESTABILIDADE DE CLORO LIVRE

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 08 de outubro de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira (Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Wander Gustavo Botero (Universidade Federal de Alagoas - UFAL)
Membro da Banca 2	Profa. Dra. Andrea Pires Fernandes (Universidade Federal de Alagoas - UFAL)



Documento assinado eletronicamente por **Luciana Camargo de Oliveira, Docente**, em 08/10/2021, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0507468** e o código CRC **A52CC1B8**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.018745/2021-04

SEI nº 0507468

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

CLEBER DUARTE DA COSTA

HIPOCLORITO E CLORITO DE SÓDIO: COMPARAÇÃO DE ESTABILIDADE DE
CLORO LIVRE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do título de
Licenciado (Departamento de Física, Química e
Matemática), da Universidade Federal de São
Carlos. Sorocaba, ___ de _____ de 2021.

Orientadora

Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos

Examinadora

Dr.^a Andrea Pires Fernandes

Universidade Federal de Alagoas

Examinador

Dr. Wander Gustavo Botero

Universidade Federal de Alagoas

AGRADECIMENTO

Muitas são as pessoas às quais devo minha gratidão pelo apoio e paciência. Exerceram sobre mim a parte positiva qual não poderia prosseguir sem. Entre elas grandes amigos, colegas e ex-colegas de trabalho.

Gratidão à minha orientadora Professora Doutora Luciana Camargo de Oliveira, pela sabedoria, apoio e confiança em mim investidos a trilhar esta trajetória.

À empresa Grow Química e Farmacêutica que permitiu a condução deste estudo em seu laboratório.

Aos pesquisadores, instituições e empresas que mantêm a dedicação à Educação, Ciência e ao desenvolvimento de novas tecnologias, que de alguma forma contribuíram com a realização e conclusão desta pesquisa.

À minha família que além de amor e coragem me ensinaram que nada é tão grande quando se pode sonhar.

RESUMO

COSTA, C.D. Hipoclorito e clorito de sódio: Comparação de estabilidade de cloro livre. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2021.

O uso de produtos à base cloro livre são muito comuns nas atividades industriais e atividades domésticas, que geralmente estão relacionadas fortemente aos fins de alvejamento de fibras e desinfecção em geral. É habitual encontrar o termo cloro ativo (cloro livre) nos textos das embalagens destes produtos se referindo à concentração de ativo ou com a intenção de informar a característica oxidante do produto. Cloro livre é o termo utilizado para referir-se a uma unidade de capacidade oxidante de produtos clorados, utilizada para estimar a concentrações de compostos químicos considerados fontes de cloro por meio do seu equivalente cloro. Hipoclorito de sódio é uma fonte de cloro amplamente utilizada, inclusive reconhecida pela ANVISA e está presente em vários produtos comercializados como águas sanitárias, desinfetantes e alvejantes clorados. Entretanto, as fontes de cloro em solução aquosa podem possuir natural instabilidade quanto à sua capacidade oxidante, qual está relacionada à degradabilidade. Esta degradabilidade em solução aquosa é influenciada por alguns fatores e por isso pode refletir aos produtos aquosos instabilidade físico-química do cloro livre e conseqüentemente baixo poder de desinfecção e ou alvejamento ao longo do tempo. Neste contexto, este estudo buscou comparar algumas variações de formulação dos alvejantes mais utilizados a base de hipoclorito de sódio e clorito de sódio como fontes de cloro livre; em termos de estabilidade físico-química do ativo, por meio de determinação iodométrica semanal ao longo do período do teste de estabilidade acelerada. De acordo com resultado do teste realizado com incubação das amostras a 30°C por 84 dias, as formulações com clorito de sódio se demonstraram mais estáveis quando comparadas às com hipoclorito, apresentando degradabilidade nula em determinadas composições de formulação. Sendo assim, conclui-se que formulações com clorito de sódio podem apresentar maior estabilidade físico-química do cloro livre que as com hipoclorito de sódio a depender dos demais componentes utilizados na formulação.

Palavras-chave: Cloro livre. Hipoclorito de sódio. Clorito de Sódio. Alvejante. Desinfetante.

ABSTRACT

COSTA, C.D. Sodium hypochlorite and sodium chlorite: Comparison of free chlorine stability. Undergraduate dissertation (Bachelor of Science in Chemistry) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2021.

The use of products based on available chlorine is common in industrial and household activities, which are generally strongly related to purposes of fiber bleaching and disinfection. It is common to find the term active chlorine (available chlorine) written on these Brazilian product labels referring to the active concentration and to inform about the product oxidizing feature. Available chlorine is the term used to refer to a unit of oxidizing capacity of chlorinated products which is used to estimate the concentration of chlorine-releasing compounds through its equivalent available chlorine. Sodium hypochlorite is a chlorine-releasing compound widely applied, also recognized by Brazilian Sanitary Surveillance Agency (ANVISA) and is present in several product compositions as chlorinated bleach and disinfectants. However, chlorine-releasing compounds in aqueous solution may have natural instability in terms of oxidizing capacity, which is related to degradability. The degradability of aqueous chlorine-releasing compounds is influenced by some factors and therefore it may reflect the available chlorine instability and in consequence chlorine-releasing compound based solutions may have decreasing disinfection and bleaching power over time. In context, this study sought to compare some ordinary formulation variations of bleach based on sodium hypochlorite and sodium chlorite as an available chlorine-releasing compound; in terms of available chlorine stability through weekly iodometric determination along the test period. According to the test results, conditioning the samples in 30°C for 84 days, formulations with sodium chlorite were more stable when compared to those with hypochlorite showing no degradability in certain formulation compositions. Therefore, it is concluded that formulations with sodium chlorite may have greater available chlorine stability than those with sodium hypochlorite depending on the other components used in the formulation.

Keywords: Available chlorine. Sodium hypochlorite. Sodium Chlorite. Bleach. Disinfectant.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Aparência final das amostras preparadas A, B, C e D.....	29
FIGURA 2 – Aparência final das amostras preparadas E, F, G e H	30
FIGURA 3 – Teor do cloro livre das amostras C, D, G e H com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4 durante o período de incubação	31
FIGURA 4 – Efeito efervescente nas amostras com aumento do teor de alcalinizante da direita para esquerda	33
FIGURA 5 – Comparação visual do efeito efervescente entre as amostras com 3 e 5% de alcalinizante	34
FIGURA 6 – Estabilidade do cloro livre do hipoclorito e clorito de sódio na Fórmula 5 durante o período de incubação	35

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Composição das fórmulas 1, 2, 3 e 4.....	27
QUADRO 2 – Composição das amostras com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4	28
QUADRO 3 – Composição das amostras preparadas com a base da Fórmula 5	28
QUADRO 4 – Condições finais das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4	32
QUADRO 5 – pH inicial e final das amostras preparadas com a base da Fórmula 5	35

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Recomendações de aplicação de cloro livre	22
TABELA 2 – Condições iniciais das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4	29
TABELA 3 – Teor do cloro livre das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4 nos dias 0, 28, 56 e 84 da incubação	30
TABELA 4 – Teor do cloro livre ao final da incubação nas amostras abertas para avaliação semanal e final.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH Potencial Hidrogeniônico

UV Ultravioleta

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

MIC Mínima Concentração Inibitória

EPA Environmental Protection Agency (agência americana)

ATP Trifosfato de Adenosina

DNA Ácido Desoxirribonucleico

BCDMH N-Bromo-N-Clorodimetilhidantoína

RDC Resolução de Diretoria Colegiada

HIV Vírus da Imunodeficiência Humana

FDA Food Drug and Administration (agência americana)

q.s.p. Quantidade Suficiente Para

LISTA DE SÍMBOLOS

F Flúor

Cl Cloro

Br Bromo

I Iodo

At Astató

Ts Tenesso

ClO^- Íon Hipoclorito

IO_3^- Íon Iodato

ClO_2 Dióxido de Cloro

CO Monóxido de Carbono

N_2O Óxido Nitroso

NO Monóxido de Nitrogênio ou Óxido Nítrico

H_3O^+ Íon Hidrônio

HClO_4 Ácido Perclórico

H_2SO_4 Ácido Sulfúrico

H_3PO_4 Ácido Fosfórico

HNO_3 Ácido Nítrico

N Nitrogênio

HNO_2 Ácido Nitroso

H_2SO_4 Ácido Sulfúrico

ClO^{2-} Íon Clorito

ClO^{3-} Íon Clorato

ClO^{4-} Íon Perclorato

HClO_2 Ácido Cloroso

HClO_3 Ácido Clórico

I^- Íon Iodeto

$S_2O_3^{2-}$ Íon Tiosulfato

$S_4O_6^{2-}$ Íon Tetrionato

Cl_2 Gás Cloro

$HOCl$ Ácido Hipocloroso

OCl^- Íon Hipoclorito

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 PROPRIEDADE DE DESINFECÇÃO DOS HALOGÊNIOS	17
2.2 CLORO.....	20
2.3 OXIÁCIDOS DE CLORO	23
2.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO.....	24
3 OBJETIVOS.....	26
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 ANÁLISE DE DOCUMENTAÇÃO TÉCNICA	26
4.2 ENSAIO DE ESTABILIDADE ACELERADA	26
4.3 PROPOSIÇÃO DE FÓRMULAS, AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DE CLORO ATIVO, ACOMPANHAMENTO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E ORGANOLÉPTICAS	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERÊNCIAS	37
ANEXOS.....	41

1 INTRODUÇÃO

O ano de 2020 foi mais um período na história marcado pela rápida proliferação de uma, até então, misteriosa doença. A doença COVID-19, causada pela variação SARS-CoV 2 da grande família dos coronavírus, foi reportada pela primeira vez em seres humanos na cidade de Wuhan, na China, em 2019 (LIMA et al, 2020). O surto rapidamente se tornou pandemia, causando milhões de mortes dentre os infectados com quadros leve a grave por todo o mundo e intrigando as organizações da sociedade (MAROSCIA; RUIZ, 2021).

A partir da identificação de doenças causadas por microrganismos e o conhecimento de suas potencialidades em assolar a saúde humana, estudiosos se articulam na busca de desvendar os mecanismos de ação no desencadeamento de tais potenciais doenças e propor alternativas medicinais para tratamentos e vacinas. Enquanto na ausência de vacinas e medicamentos, medidas simples de prevenção são interessantes, como evitar situações de contágio e o uso de agentes químicos saneantes comprovadamente seguros e eficazes (LIMA et al, 2020). Microrganismos ainda são causas de mortalidade e desastres econômicos como períodos de epidemia e pandemia. Os processos antimicrobianos pelos quais pode-se inativar microrganismos são métodos físicos como utilização de calor (acima de 60°C), radiação UV; e métodos químicos, como por exemplo aplicação de aldeídos, halogênios, fenóis. A escolha do método mais adequado deve ser avaliada conforme a resistência do item que se deseja desinfetar à ação do método, em função da conservação e da integridade do material (MCDONNELL, 2017).

Dentre os compostos químicos utilizados para a desinfecção, conhece-se bem as propriedades biocida do cloro a partir da fonte hipoclorito de sódio e suas características físico-químicas (RONCO; MISHKIN, 2007). Inclusive no Brasil, é uma das opções utilizadas no processo de desinfecção da potabilização de água de consumo humano, embora não seja totalmente adequado considerando alguns aspectos como a formação de cloroaminas, é utilizado por apresentar bons níveis de desinfecção, baixo custo e acessibilidade (FUNASA, 2014). Soluções de hipoclorito de sódio são naturalmente instáveis pela sua sensível decomposição, qual é influenciada por pH, temperatura, exposição UV, traços de íons metálicos e concentração em solução. Soluções de hipoclorito de sódio com pH acima de 11 são reportadas como soluções mais estáveis enquanto solução mais concentradas decompõem-se em taxa maior às mais diluídas. Sendo assim, entende-se que soluções abaixo de 6% de cloro

livre (ativo) com pH 11 ou maior possuem estabilidade físico-química do cloro livre aceitável quando armazenado em temperatura inferior a 30°C (FARR; SMITH; STEICHEN, 1992).

Pela propriedade biocida e baixo custo, o hipoclorito de sódio, é uma das fontes de cloro livre mais utilizada na desinfecção de águas (FUNASA, 2014) e em saneantes em geral (NUNES; FRAISE; MAILLARD; SATTAR; ANVISA, 2010, 2013, 2014) por apresentar bons resultados quanto ao controle de microrganismos (FUNASA, 2014). Pelo seu cloro livre na fase líquida tender a zero ou a valores aproximadamente constantes, um dos problemas relativos à utilização hipoclorito de sódio como agente desinfetante diz respeito à sua concentração efetiva e relacionada estabilidade (FERREIRA FILHO; SAKAGUTI, 2008). A preocupação com a estabilidade do cloro livre, que relaciona a capacidade oxidante e desinfetante de produtos clorados, é um aspecto muito considerável nas aplicações e impactante no usufruir das suas propriedades (AVILA et al, 2010).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como importantes aspectos da sanitização, à limpeza e desinfecção, deve-se aplicar apropriados tempo, procedimento e parâmetros com o objetivo de remover resíduos que contribuem para com o crescimento microbiano e inativação destes microrganismos. Limpeza é definida como a completa remoção de resíduos por produtos saneantes em condições apropriadas; e sanitização, como o processo qual diminui a contaminação de superfícies por microrganismos a um dado nível considerado seguro para saúde pública (SCHMIDT, 2018).

Desinfecção e limpeza são conceitos discutidos há milhares de anos. Podem ser encontrados em textos bíblicos, relatando o uso de temperatura como método de desinfecção. Em outros documentos históricos, encontra-se relatos como o qual ao perceber odor e gosto incomum em água armazenada, Aristóteles recomendou a Alexandre o Grande que fervesse a água para viabilizar seu consumo, outros ainda descrevem a prática de secagem e salga ou a mistura com especiarias para contribuir na preservação de carnes e peixes (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

A desinfecção química datada 450 anos depois de Cristo, durante a expansão da Pérsia, relata a adoção da prática de armazenamento de água em recipientes de cobre ou prata, assim como o uso de vinho, vinagre e mel como soluções de limpeza. Até mesmo na prática de mumificação dos egípcios há aplicação de uma variedade de compostos considerados preservantes naturais. Outra situação exemplo é o relato do combate de pestes, como nos manuscritos do século 14, reside a recomendação de Joseph de Bourgogne em utilizar a queima de ramos de zimbro nas salas de leito onde ficaram os acometidos pela peste negra. Enxofre também foi utilizado em razão da crença de que removeria a causa doença, baseada em conceitos gregos quais levavam a associar o mal odor com a doença e à crença que a matéria e mal odor pairando no ar seriam responsáveis pelo desenvolvimento do problema, no entanto, entende-se que o sucesso deste combate foi alcançado pelo controle da população de ratos (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Com o passar do tempo surgiram outras interpretações. No século 15, Girolamo Fracastoro, professor de lógica na Universidade de Pádua, reconheceu a possibilidade de infecções serem contraídas pelo ar (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013). Robert Boyle, químico irlandês, em meados do século 17 relatou a possibilidade de uma relação entre fermentação e o processo de desenvolvimento de doenças (FRAISE; MAILLARD; SATTAR,

2013). Antonie van Leeuwenhoek relatou o descobrimento de pequenas criaturas em diversos habitats e com a utilização de simples microscópio pôde representar por meio de desenhos seus observados e publicá-los na revista *Transações Filosóficas da Sociedade Real de Londres* (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Em 1775, Joseph Pringle, na busca de avaliar a preservação de carne por salga, usou soluções de diferentes sais sob incubação, observado pela presença ou não de odor característico. 153 anos mais tarde, os químicos Samuel Rideal e Ainslie Walker utilizaram método semelhante ao de Pringle para mensurar a atividade desinfetante de compostos fenólicos contra *Salmonella Typhi*, referenciando-se pelas propriedades já conhecidas do fenol (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013). Somente em 1960, procedimentos para evitar ação microbiológica indesejada tornaram mais difundidas com o advento da importância da preservação de medicamentos (KALLINGS et al, 1966). Necessidades como esta impulsionaram o avanço dos estudos em Química e em resultado, novos e mais puros desinfetantes passaram a ser utilizados nestas e em outras diversas áreas interessantes. Dentre estes desinfetantes, conhece-se o uso de cloreto de mercúrio em curativos na idade média, com pioneirismo dentre os médicos árabes provavelmente. O iodo, em 1839, para o mesmo propósito. O uso de cloro no tratamento de água em 1843 e no controle de incidência de infecções pós-parto em recém-nascidos na divisão obstetrícia no Hospital Geral de Viena com ótimos resultados em 1847. Em 1850, o farmacêutico Le Beuf foi muito bem-sucedido ao aplicar em cirurgias o seu preparo de extrato de alcatrão de hulha, utilizando uma saponina natural derivada da casca de quilaia como dispersante, assim como Joseph Lister com o uso de fenol em seus estudos de antisepsia cirúrgica durante os anos 60. Alguns destes mesmos compostos foram testados em diversas outras aplicações como o alcatrão e cloreto de mercúrio, na preservação da madeira de embarcações entre os anos de 1700 e 1705. Outros produtos como sulfato de cobre e cloreto de zinco são utilizados até hoje, mas datam seu uso de 1767 e 1815, respectivamente (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Em seus estudos, no ano de 1875, Bucholtz avançava com o controle de um microrganismo determinando a concentração mínima inibitória (MIC) apresentada pelo fenol, creosoto, ácido benzóico e ácido salicílico. Estudos como esses contribuíram para a compreensão da relação de microrganismos específicos e específicas doenças, similar aos estudos realizados pelo italiano Agostino Bassi, não cientista, mas que conduziu experimentos quais relacionaram a doença do bicho-da-seda a um fungo específico. Ele identificou também

que a peste e a cólera tinham origem em microrganismos. Seu trabalho colaborou para implicações levantadas por Louis Pasteur e Robert Koch, sobre micróbios e certas doenças (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Estudados por Traugott em 1893 e Henry Drysdale Dakin em 1915, respectivamente, peróxido de hidrogênio e fontes liberadoras de cloro são compostos utilizados desde então para fins de desinfecção. Compostos quaternários de amônio, introduzidos por Jacobs em 1916 e clorexidina, em 1958, também são utilizados até hoje, no entanto, a partir de um melhor entendimento estes conceitos relacionados à higiene possibilitou o crescimento do número de produtos para este fim, como a conjugação de quaternário de amônio com peróxido de hidrogênio para a melhora da atividade biocida, incluindo ação contra esporos (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Como resultado de alguns estudos sobre eficácia dos diversos compostos no controle de microrganismos, percebeu-se que a inserção de halogênios poderia aumentar a atividade bactericida como o processo de halogenação de fenóis possibilitou produzir compostos fenólicos com maior atividade e espectro de ação biocida (SUTER, 1941).

2.1 PROPRIEDADE DE DESINFECÇÃO DOS HALOGÊNIOS

Os halogênios pertencem ao grupo 17 da tabela periódica sendo constituídos pelos elementos fluor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I), astato (At) e tenesso (Ts). A classificação de halogênios é devido a raiz grega em *halogen*, em que *hal* significa sal e *gen*, produzir, fazendo menção à propriedade de todos os elementos desse grupo formarem sais de sódio de características muito semelhantes (“Oxyacid,” 2020). Todos estes elementos são encontrados na natureza, porém não na sua forma mais reativa (estado elementar) mas na forma de haletos (DOWNS; ADAMS, 1975).

Os halogênios mais relevantes no assunto biocida são o iodo, cloro e bromo (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013). A produção da forma livre dos halogênios cloro, bromo e iodo, pode ser realizada por meio da oxidação eletroquímica dos seus sais de haletos ou pela redução de outros compostos destes halogênios ao estado positivo de oxidação. Dentre as duas alternativas, a mais interessante é a produção pela oxidação eletroquímica dos sais de haletos pela maior acessibilidade e baixo custo dos materiais de partida, além da oxidação seletiva ser

uma reação mais fácil de provocar quando comparada à redução seletiva nestes casos (DOWNS; ADAMS, 1975).

Dentre os halogênios, o primeiro a ser descoberto foi o cloro. Carl Wilhelm Scheele, em 1774, estudou e identificou o gás obtido do aquecimento de ácido clorídrico juntamente com dióxido de manganês, porém o gás cloro já era percebido como um gás desconhecido proveniente do preparo de *aqua regia* desde o décimo terceiro século por aqueles que preparavam e utilizavam a solução (DOWNS; ADAMS, 1975).

Compostos de iodo já eram utilizados cerca de 140 anos antes de ser constatada alguma eficácia contra bactérias, esporos, bolores, leveduras e vírus. Como o iodo elementar é pouco solúvel em água, observa-se a utilização de soluções de compostos iônicos de iodo, por exemplo, no preparo da tintura de iodo que se utiliza iodeto de potássio e etanol. Quimicamente o iodo é menos reativo e sua concentração é pouco influenciada pela presença de matéria orgânica quando comparado ao cloro. Tem sua atividade biocida ótima em meios ácidos e sua estabilidade não é influenciada por temperatura ou pH. A inconveniência das soluções de iodo são as manchas e a sensibilidade que causa à pele e mucosas, além da tendência à toxicidade. Sua ação biocida abrange bactérias Gram-positivas e negativas, esporos, micobactérias, fungos e vírus (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Algo interessante a ressaltar é que as soluções cloradas usadas para desinfecção tinham baixa estabilidade físico-química e por isso nem sempre apresentavam o ativo desinfetante (cloro livre) ao longo do tempo, até o surgimento da solução de soda clorada de Daking, em 1916, qual se tratava de uma solução de 0,4 a 0,5% de hipoclorito de sódio com aditivos estabilizantes (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

Uma forma de avaliar a estabilidade físico-química (degradabilidade) do ativo desinfetante dos produtos clorados é pela variação do teor de cloro livre ao longo do tempo. Cloro ativo ou cloro livre é o termo usado para referir-se a uma unidade de capacidade oxidante de produtos clorados, utilizada para estimar concentrações de geradores de cloro por meio do seu equivalente cloro livre.

A estabilidade do cloro livre é dependente da concentração, pH e luz. É comum o uso de compostos de cloro como ativos sanitizantes na indústria alimentícia pela sua eficiência no

controle de microrganismos (NUNES; FRAISE; MAILLARD; SATTAR; ANVISA ,2010, 2013, 2014), baixa toxicidade para seres humanos e baixo custo (FUNASA, 2014), no entanto apresenta características irritantes e corrosivas (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013). Hipocloritos de cálcio e sódio apresentam eficácia contra vários microrganismos, no entanto, duas condições podem afetar sua eficácia negativamente: a presença de matéria orgânica (por ser muito reativo) e pH, sendo sua eficácia máxima em baixo valor de pH (FRAISE; MAILLARD; SATTAR; COATES, 2013, 1991). Foi demonstrado que a utilização de hidróxido de sódio pode potencializar a atividade esporicida do hipoclorito de sódio, assim como por baixas concentrações de amônia na presença de bromo. Organoclorados como cloramina-t, dicloramina-t, halazone, ácido dicloroisocianúrico e tricloroisocianúrico e dicloroisocianuratos também mostram alguma eficácia no controle de microrganismos pela aparente hidrólise em água resultar na geração de compostos com grupo imino, no entanto, percebe-se ação mais lenta quando comparados aos hipocloritos e sua eficácia favorecida pelo meio acidificado. Estudos relatam que hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio têm o mesmo potencial de liberação de cloro livre e similar atividade bactericida, adicionada observação do dicloroisocianurato ser menos sensível a matéria orgânica que o hipoclorito. Cloramina-t, dicloramina-t, halazone e hipoclorito de sódio têm sido empregados com o propósito de desinfetar água de distribuição pública, água de piscina e de consumo humano. Pós e grânulos destas fontes de cloro também podem ser aplicados para o mesmo propósito sob a vantagem de maior segurança microbiológica pela alta concentração de cloro livre em relação às soluções. Formulações em pó com altas concentrações de cloro livre são utilizadas principalmente por essa razão. Dióxido de cloro (ClO_2) é uma alternativa ao hipoclorito, por manter sua atividade biocida em um amplo intervalo de pH e por ser ambientalmente mais satisfatório. Baixas concentrações desse gás são eficazes contra influenza A. Oxine é uma solução comercial de clorito de sódio, reconhecido pelo EPA como mais eficaz contra o crescimento de microrganismos que o próprio dióxido de cloro, a qual quando acidificada forma clorito e dióxido de cloro. Fontes de cloro continuam ser estudadas em relação à sua atividade esporicida e virucida na segurança dos processos odontológicos. O mecanismo de ação exato não é conhecido, mas se acredita que o ataque aos microrganismos se dê pela oxidação de enzimas sulfidrilas e aminoácidos, destruição da parede e membrana celular, alteração da absorção de nutrientes, impedimento de síntese de proteínas, diminuição da captação de oxigênio, impedimento da fosforilação oxidativa e atividades enzimáticas da membrana, degradação e precipitação de proteínas, alteração na produção de ATP e; dano à estrutura e síntese de DNA (FRAISE; MAILLARD; SATTAR , 2013). Outras teorias sugerem que os

compostos clorados liberam oxigênio nascente e este se combina com componentes do protoplasma celular, forma compostos tóxicos, causa ruptura da membrana celular e por consequência destrói o microrganismo (DYCHDALA, 2001).

A atividade biocida do bromo foi observada pela primeira vez na década de 30, porém passou a ser utilizado comercialmente como desinfetante de água nos anos 60. Bromo é comercializado de duas formas, na forma de brometo, ativado a partir da reação de brometo de sódio com fortes oxidantes e na forma de compostos orgânicos liberadores de bromo, como o N-bromo-N-clorodimetilhidantoína (BCDMH), que sofre hidrólise em água liberando compostos biocidas derivados de cloro e bromo, além de dimetilhidantóina (FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013).

2.2 CLORO

O cloro é o elemento mais utilizado dos halógenos, amplamente aplicado com a função de agente de purificação de água, entre outras funções em vários processos químicos. Cloro como agente extremamente oxidante, é parte componente de diversos produtos de limpeza. Muitos deles são comuns de uso domiciliar, disponíveis à manipulação das pessoas nas formas de pós, líquidos e gases. Encontramos como componente em água sanitária, alvejantes clorados, produtos para tratamento de água de piscina e água de consumo humano. O cloro presente nestes produtos nem sempre é o gás cloro (Cl_2) e sim compostos clorados, uma molécula ou íon qual o cloro está eletronicamente associado e qual é capaz liberar gás cloro e outros derivados.

Os compostos liberadores (fontes) de cloro são tóxicos. Causam irritação da pele e olhos ou quando inalados e ingeridos, provocam irritação e corrosão dos tratos e possivelmente consequências severas além da tosse (REYNOLDS; SWEETMAN, 1989, 2002).

Devido às características e reações destes geradores de cloro em solução aquosa, formulações de produtos à base de compostos clorados podem apresentar curto prazo de validade em função da estabilidade físico-química do cloro livre em solução como alguns autores relatam em seus estudos (PAIVA et al; PECORA et al, 1989, 1988). Até mesmo a própria solução comercial de hipoclorito de sódio 10 a 12%, utilizada como matéria prima geradora de cloro em algumas fórmulas, apresenta seu ativo instável (ANEXO B). Deste modo, a estabilização dos derivados de cloro, é uma tarefa importante durante no desenvolvimento de formulações uma vez que está diretamente relacionada ao prazo validade e eficiência (AVILA

et al, 2010). Portanto, sendo o cloro sensível a algumas condições, a concentração no processo de desinfecção deve apropriada e suficiente para satisfazer à demanda, incluída a parte potencialmente consumida pela carga orgânica presente e a residual, suficiente para inativar ou destruir os microrganismos.

O cloro destes produtos é compreendido como um ativo desinfetante eficiente e já muito utilizado principalmente em sistemas de abastecimento de água em todo o mundo, porém, por ser muito reativo, a interação com outras substâncias provoca a redução de sua concentração no meio (CLARK et al.; BOCCELLI et al.; ROSSMAN et al.,1995, 2003, 1994)

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), é a autarquia brasileira qual sob regime especial, fiscaliza e regulamenta atividades e produtos que envolvem a adequação de condições sanitárias a fim de eliminar e ou diminuir riscos à saúde, a mesma reconhece produtos à base de cloro ativo (provenientes das fontes hipoclorito de sódio e cálcio) como ativo desinfetante e alvejante adequado para tais finalidades, como descrito na Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) de nº 109, de 6 de setembro de 2016.

Compostos como cloro líquido, hipocloritos, compostos clorados orgânicos e inorgânicos têm apresentado amplo espectro germicida, devido sua ação sobre a membrana celular, inibição de enzimas envolvidas no metabolismo da glicose, danos no DNA e oxidação de proteínas celulares (SCHMIDT, 2018).

São diversos os compostos liberadores de cloro ativo (livre) adequados para alvejamento e desinfecção. Entre eles, os utilizados são os hipocloritos de sódio e cálcio (compostos orgânicos), ácido dicloroisocianúrico e seus sais de sódio e potássio e o ácido tricloroisocianúrico (MACÊDO, 2000). São muito eficazes em bactérias na forma vegetativa, gram-positivas e gram-negativas, micobactérias, fungos, vírus lipofílicos e hidrofílicos. No entanto apresentam atividade moderada para esporos bacterianos e altas concentrações têm efeito letal para os príons (FAVERO; BOND, 2001).

No caso dos hipocloritos, a solubilização aquosa dos sais forma ácido hipocloroso e íon hipoclorito. A forma mais ativa, em termos de eficiência desinfetante, é o ácido hipocloroso (HOCl), predominante em soluções com pH de 4 a 7. Os íons hipocloritos (OCl⁻), que predominam em soluções de pH superior a 9, menos ativa (MCDONNELL; RUSSELL, 1999).

Como a concentração é fator influenciador, soluções concentradas (100.000 ppm de cloro ativo) são mais instáveis do que as diluídas; e altas temperaturas e incidência de luz reduzem ainda mais a estabilidade (HOFFMAN; DEATH; COATES, 1981).

O ácido dicloroisocianúrico é mais estável, principalmente quando alocado em ambientes com umidade controlada e é menos sensível a matéria orgânica (COATES; WILSON, 1989).

Os compostos liberadores de cloro ativo são apropriados para desinfecção em geral como objetos e superfícies inanimadas contaminadas com sangue (MCDONNELL; RUSSELL, 1999) e outros materiais orgânicos (COLLINS, 1993), assim como é de aplicação nos estabelecimentos de saúde, na desinfecção de superfícies e artigos semicríticos não metálicos e artigos de lactários (BRASIL, 1994).

TABELA 1 – Recomendações de aplicação de cloro livre

PROPÓSITO	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Água sanitária	2 a 2,5%	(COLLINS, 1993)
Alvejantes clorados e Reagentes químicos	5 a 10%	(COLLINS, 1993)
Descontaminação e desinfecção em geral de laboratórios	2500 ppm	(COLLINS, 1993)
Descontaminação de superfícies e recipientes contaminados com sangue ou elevada presença de proteínas	10000 ppm	(COLLINS, 1993)
Desinfecção de superfícies em hospitais	10000 ppm por 10 minutos	(BRASIL, 1994)
Desinfecção em lactários	20 ppm por 60 minutos	(BRASIL, 1994)

Desinfecção de artigos semicríticos	10000 ppm por 30 minutos	(BRASIL, 1994)
Higienização rotineira à concentração	1000 ppm por 10 minutos	(SWEETMAN, 2002)
Controle de HIV e hepatite B em superfícies	10 ppm	(FRAISE; MAILLARD; SATTAR, 2013)

Fonte: (BRASIL; COLLINS; FRAISE; MAILLARD; SATTAR; SWEETMAN, 1994,1993, 2013, 2002)

2.3 OXIÁCIDOS DE CLORO

Óxidos não metálicos covalentes reagem com a água formando óxidos ácidos (oxiácidos) com algumas exceções, como monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N₂O) e óxido nítrico (NO). Oxiácidos são compostos de halogênios e oxigênio. São ótimos oxidantes e a força oxidante dos oxiânions aumenta quanto maior for o número de oxidação do átomo de halogênio. A força de um oxiácido é definida pela sua capacidade de ionizar e dar origem a íons H₃O⁺. Esta força está relacionada à maior eletronegatividade e ao maior valor de número de oxidação do átomo não metálico central. Desta forma, como a eletronegatividade do cloro (3,16) é maior que a do enxofre (2,58), o ácido perclórico (HClO₄) possui maior força ácida que o sulfúrico ácido (H₂SO₄) e o ácido nítrico (HNO₃) que possui o nitrogênio (N) com estado de oxidação de +5, apresenta maior força que o ácido nitroso (HNO₂) com número de oxidação do nitrogênio +3 (“Oxyacid,” 2020).

Dentre os oxiácidos estão aqueles que possuem como átomo central o cloro (Cl). Para além do estado de oxidação -1 dos cloretos, o átomo de cloro pode apresentar os estados de oxidação +1, +3, +5 e +7 nos íons hipoclorito (ClO⁻), clorito (ClO⁻²), clorato (ClO⁻³) e perclorato (ClO⁻⁴) (“Chlorine (Cl),” 2020). Estes íons são produtos da ionização de ácidos em meio aquoso como o ácido hipocloroso (HClO), ácido clórico (HClO₃), ácido cloroso (HClO₂), ácido perclórico (HClO₄) e estão relacionados à produção de sais e soluções comerciais de fontes de cloro.

Ácido hipocloroso (HClO) é um ácido fraco, qual possui o átomo de cloro no estado de oxidação +1, muito empregado na indústria de papel e celulose, têxtil, alimentícia e desinfecção de água. Forma Cl₂ quando dissolvido em água (ROPP, 2013).



Este ácido é um produto favorecido do meio ácido a partir da ionização de hipocloritos. Soluções de hipoclorito são preparadas a partir da reação entre gás cloro e soluções alcalinas, como a formação de hipoclorito de sódio (ROPP, 2013).



E também podem ser originárias a partir da decomposição eletroquímica de salmoura ou água do mar. Outro oxiácido relacionado às fontes de cloro é o ácido cloroso (HClO₂) que também é um ácido fraco, com seu átomo de cloro no estado de oxidação +3. Esta molécula tem forma instável se dissociando em ácido hipocloroso e ácido clórico (ROPP, 2013).



Clorito de sódio é sua base conjugada e é utilizado para produção de dióxido de cloro, o gás de efeito esterilizante. O ácido clórico (HClO₃) é o precursor dos sais bases conjugadas cloratos, compreendido como um ácido forte e muito oxidante. E o ácido perclórico (HClO₄) que tem força ácida comparável aos sulfúrico e nítrico é compreendido como um ácido extremamente corrosivo e perigoso por formar misturas explosivas. Uma de suas utilizações é na obtenção de sais de percloratos (ROPP, 2013).

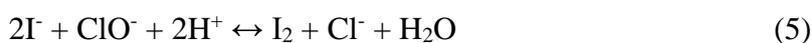
2.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO

Dentre os métodos de análise quais são possíveis mensurar a concentração de cloro livre em uma solução, ou o equivalente cloro de um sal, destaca-se o método iodométrico, sendo adequado para mensurar concentrações superiores a 1,0 mg L⁻¹ (APHA; AWWA; WEF, 2005).

O método iodométrico é a determinação por volumetria qual relaciona a transferência de elétron para a oxidação de íon iodeto ou redução de iodo molecular (volumetria de oxidorredução). É chamado iodimetria, no caso em que uma substância de menor potencial de redução que o sistema I₂/I⁻, quando no mesmo meio deste sistema, é oxidada pelo iodo

molecular que é reduzido a iodeto (BACCAN et al.,1979) e subsequentemente reage com excesso de iodo molecular produzindo tri-iodeto (SKOOG et al., 2006). Já a iodometria, refere-se ao caso qual a substância tem maior potencial de redução que o sistema I_2/I^- e este último age como agente redutor (BACCAN et al.,1979).

As reações que envolvem I_2/I^- e compostos de cloro são conhecidas e sabe-se que, no caso da determinação do cloro livre do hipoclorito de sódio por iodometria com tiosulfato como titulante, é possível manipular a totalidade de cloro disponível para que seja máxima a forma de ácido hipocloroso (HClO) ajustando o meio para ácido de pH próximo de 5 (FUNASA, 2014) e pelo motivo de ácidos fortes produzirem equivalentemente iodo molecular que pode ser titulado com tiosulfato (BACCAN et al.,1979), utiliza-se ácido fraco como ácido acético para atingir o pH mais adequado e não somar mais espécie que reaja com o titulante. As reações envolvidas nesta determinação são as equações 4,5 e 6.



3 OBJETIVOS

Comparar estabilidades físico-químicas (degradabilidade) do cloro livre provenientes de hipoclorito e clorito de sódio, em formulações, por meio de estudo de estabilidade acelerada.

4 METODOLOGIA

4.1 ANÁLISE DE DOCUMENTAÇÃO TÉCNICA

Buscou-se na literatura e em documentos técnicos como Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), que se trata de um documento com informações sobre características químicas, orientações sobre manuseio e de segurança sobre o produto químico a que se refere; boletim técnico, ficha técnica (ANEXO B) e certificados de análise (ANEXO A); informações sobre as propriedades, características e recomendações de aplicação e armazenamento das soluções comerciais de hipoclorito e clorito de sódio a fim de comparação e melhor compreensão sobre as melhores condições de aplicação (HOFFMAN; DEATH; COATES; FARR; SMITH; STEICHEN, 1981, 1992).

4.2 ENSAIO DE ESTABILIDADE ACELERADA

Preparou-se algumas variações de fórmulas com hipoclorito e clorito de sódio. As características organolépticas dos preparos foram acompanhadas por meio da observação visual e sensorial na percepção ou não de odor. Utilizou-se de um pHmetro (GEHAKA PG2000) na aferição do pH no preparo e acompanhamento durante o período avaliado das amostras. Utilizou-se uma balança de precisão semi analítica (MARTE AD500) para pesagem dos componentes das formulações base, uma balança analítica (OHAUS AR2140) que juntamente com aparatos e materiais de titulação iodométrica com tiosulfato de sódio foi utilizada para avaliar o cloro livre das amostras durante o período de encubação em uma estufa mantida a $35\pm 2^{\circ}\text{C}$.

As condições do ensaio de estabilidade acelerada consideradas neste estudo foram as do documento de referência da ANVISA de Diretoria Colegiada (RDC) 59 de 2010, qual regulamenta técnica e processualmente definições para notificação e registro de produtos saneantes. Para este estudo, utilizou-se o condicionamento de dois frascos de mesmo conteúdo de amostra a 35°C por 84 dias. Em um dos frascos avaliou-se o teor de cloro livre inicial (0 dias) e final (84 dias); e em outro, a avaliação do cloro livre e características organolépticas, semanalmente. Em todos os momentos de avaliação de cloro livre das amostras, realizou-se também a avaliação de cloro livre em branco. As determinações foram realizadas em duplicata.

4.3 PROPOSIÇÃO DE FÓRMULAS, AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DE CLORO ATIVO, ACOMPANHAMENTO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E ORGANOLÉPTICAS

Foram aplicados hipoclorito e clorito de sódio, no total de cinco formulações base. Às fórmulas, além das fontes de cloro na quantidade necessária para apresentarem teor de aproximadamente 1,5% e, ou 3,0% de cloro livre, foram adicionados tensoativos, alcalinizante e adjuvantes, quais se deve considerar o termo estabilizantes no decorrer do relato. Durante o estudo acompanhou-se as características organolépticas, o pH e o cloro livre das amostras.

No primeiro momento, quatro formulações base foram utilizadas no preparo das amostras para submissão ao estudo de estabilidade acelerada, acompanhamento das características físico-químicas e organolépticas a fim de observar o comportamento do cloro livre das fontes de cloro em relação a três diferentes tensoativos e a presença ou não de compostos estabilizantes.

QUADRO 1 – Composição das fórmulas 1, 2, 3 e 4

FÓRMULA	COMPOSIÇÃO
1	Tensoativo A, tensoativo B e água.
2	Tensoativo A, tensoativo B, estabilizantes e água.
3	Tensoativo B, tensoativo C e água.
4	Tensoativo B, tensoativo C, estabilizantes e água.

Fonte: Autor

O estudo sucedeu com o preparo das fórmulas base e preparo das amostras em um dia e a avaliação do cloro livre inicial no seguinte, e então encubadas a 35°C com acondicionamento em frascos de polietileno de alta densidade. As amostras foram identificadas como A, B, C, D, E, F G e H.

QUADRO 2 – Composição das amostras com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO
A	Fórmula 1 e hipoclorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
B	Fórmula 2 e hipoclorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
C	Fórmula 1 e clorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
D	Fórmula 2 e clorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
E	Fórmula 3 e hipoclorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
F	Fórmula 4 e hipoclorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
G	Fórmula 3 e clorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
H	Fórmula 4 e clorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)

Fonte: Autor

Em razão de promover condições mais favoráveis para o cloro livre a partir do hipoclorito, após alguns testes com adição de um alcalinizante, propôs-se a Fórmula 5, limitando-se aos componentes fontes de cloro, tensoativo B, alcalinizante, adjuvantes e água. Preparou-se a fórmula base e três amostras, I, J e K em um dia, titulou-se o teor inicial de cloro livre e iniciou-se o estudo de estabilidade no seguinte.

QUADRO 3 – Composição das amostras preparadas com a base da Fórmula 5

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO
I	Fórmula 5 com hipoclorito de sódio (q.s.p.3,0% de cloro livre)
J	Fórmula 5 com clorito de sódio (q.s.p.1,5% de cloro livre)
K	Fórmula 5 com clorito de sódio (q.s.p.3,0% de cloro livre)

Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No momento do preparo das amostras A, B, C, D, E, F, G e H, não houve identificação de qualquer característica organoléptica que contribuísse para com a hipótese da incompatibilidade entre as fontes de cloro e as fórmulas propostas, ou seja, todas as soluções apresentavam se incolor e translúcidas. No dia seguinte, ao abrir os frascos para avaliar o cloro livre inicial, por meio de titulação iodométrica, observou-se que as amostras de hipoclorito aplicado à Fórmula 1, Fórmula 2, Fórmula 3 e Fórmula 4 não apresentaram características físico-químicas favoráveis à estabilidade do cloro livre a partir do hipoclorito. Essa constatação teve contribuições pela titulação do cloro livre, observação de turbidez e forte odor semelhante ao odor de gás cloro.

Com base nos itens observados no início do estudo, compilou-se a seguinte tabela.

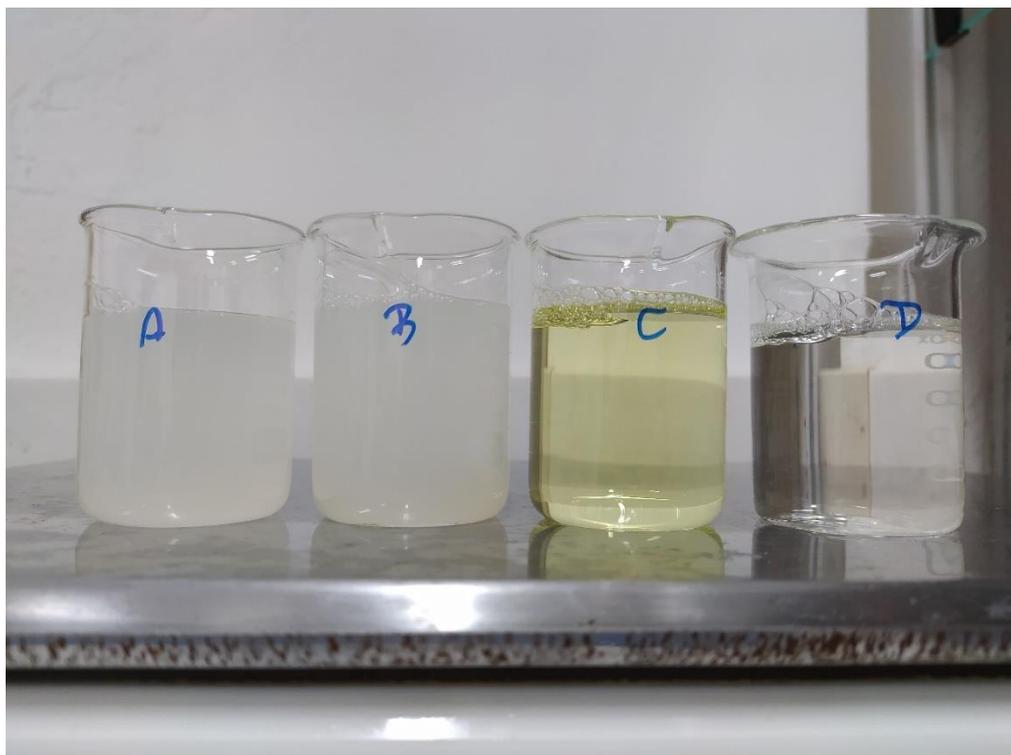
TABELA 2 – Condições iniciais das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4

	pH NO PREPARO	APARÊNCIA INICIAL	pH INICIAL	TEOR DE CLORO INICIAL (%)
A	11,57	Líquido turvo	9,53	0,3156
B	11,49	Líquido turvo	9,48	0,3512
C	7,53	Líquido translúcido	7,52	1,5317
D	9,15	Líquido translúcido	9,15	1,5251
E	11,55	Líquido turvo	9,82	0,1292
F	11,47	Líquido turvo	9,77	0,1290
G	7,51	Líquido translúcido	7,55	1,5705
H	9,17	Líquido translúcido	9,15	1,5101

Fonte: Autor

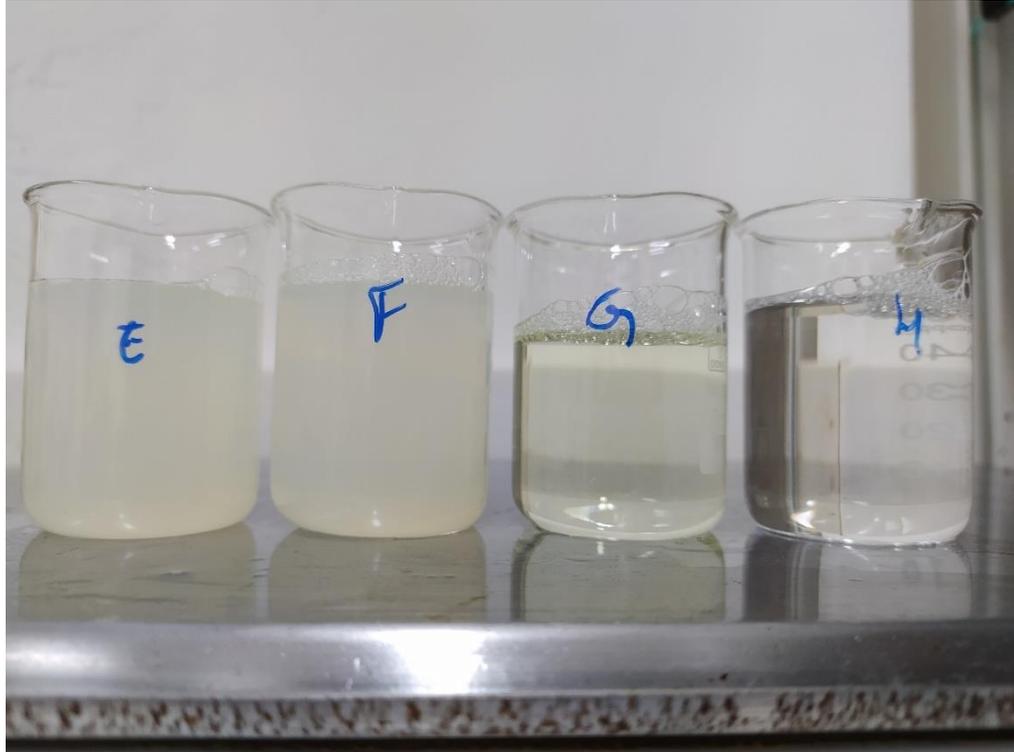
Todas as amostras foram submetidas à estabilidade acelerada apesar da incompatibilidade com hipoclorito de alguma delas ser percebida no início. Após o período de incubação, observou-se a aparência das amostras, titulou-se pela última vez o cloro livre e aferiu-se o pH final das soluções.

FIGURA 1 – Aparência final das amostras preparadas A, B, C e D



Fonte: Autor

FIGURA 2 – Aparência final das amostras preparadas E, F, G e H



Fonte: Autor

TABELA 3 – Teor do cloro livre das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4 nos dias 0, 28, 56 e 84 da incubação

	dia 0 (%)	dia 28 (%)	dia 56 (%)	dia 84 (%)
A	0,3156	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,3512	0,0000	0,0000	0,0000
C	1,5317	1,4130	1,3231	1,2204
D	1,5251	1,5207	1,5300	1,5210
E	0,1292	0,0000	0,0000	0,0000
F	0,1290	0,0000	0,0000	0,0000
G	1,5705	1,4006	1,3451	1,2601
H	1,5101	1,5223	1,5235	1,5180

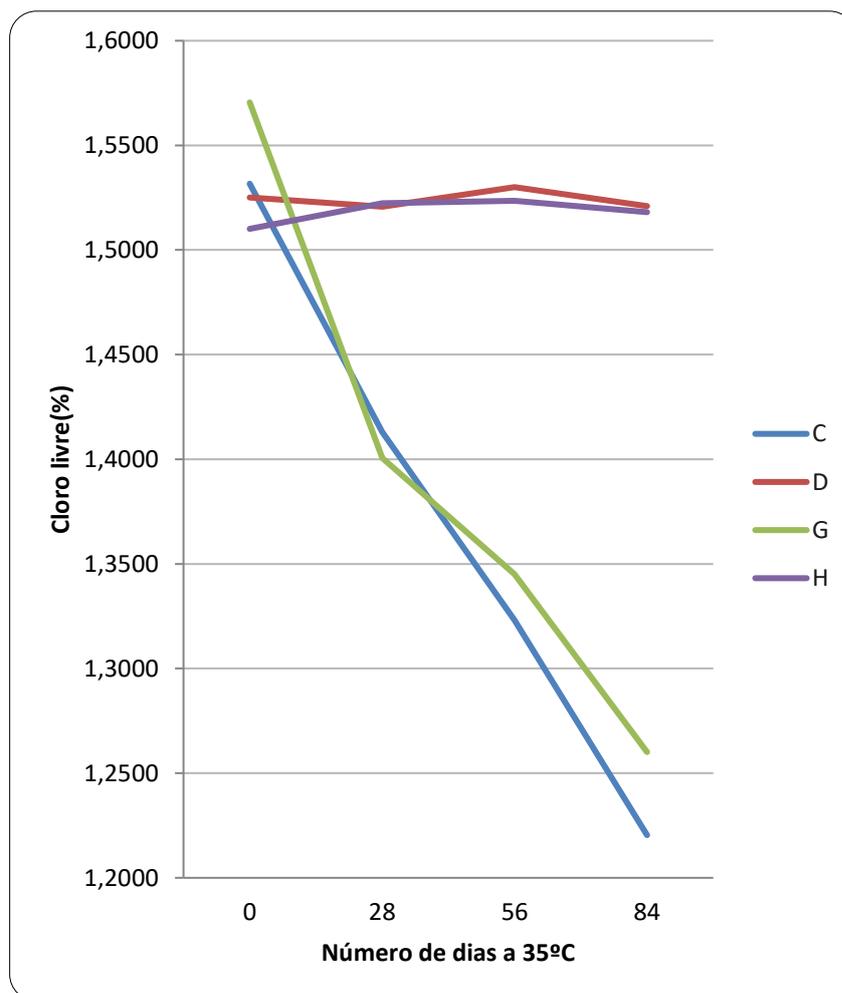
Fonte: Autor

As amostras A, B, E e F, quais foram aplicadas hipoclorito de sódio, apresentaram o mesmo aspecto observado no momento da primeira titulação das amostras, no entanto, sem odor de gás cloro ao final do período. A estimativa da concentração do cloro livre já atingia o

limite de detecção do método na segunda semana de encubação destas amostras, corroborando para a constatação de que tais sistemas não eram adequados para a estabilidade do ativo a partir desta fonte de cloro.

Analisando os resultados das amostras com exceção destas anteriores comentadas, resultados apresentados no GRÁFICO 1, pôde-se observar dois perfis de degradabilidade de cloro livre, os quais se observou que C e G apresentaram degradabilidade do cloro livre interpretada como linear ao longo do tempo e outra qual as amostras D e H não apresentaram nenhum sinal de degradação do ativo, caracterizado pela constatação de valores de concentração de cloro livre próximos da concentração inicial. O aspecto final observado nas amostras C e G era amarelado, diferente do inicial; e o aspecto final das amostras D e H era semelhante ao inicial.

FIGURA 3 – Teor do cloro livre das amostras C, D, G e H com a base das fórmulas 1, 2, 3 e 4 durante o período de incubação



Fonte: Autor

Relacionando os perfis de degradabilidade e as aferições do cloro livre ao pH das amostras do QUADRO 3, pode-se inferir que nenhuma das amostras com hipoclorito de sódio (amostras A,B, E e F) apresentou cloro livre relativamente estável físico-quimicamente, a fim de expressar algum perfil de degradabilidade durante o período de encubação. Muito provavelmente pelas amostras apresentarem valores de pH entre 8,5 e 9,0, pois segundo FARR; SMITH; STEICHEN (1992), soluções de hipoclorito de sódio a valores de pH inferior a 11 não possuem estabilidade físico-química satisfatória. Diferentemente, observando os perfis de degradabilidade das amostras com clorito de sódio, as amostras D e H, com valores de pH próximos de 9, apresentaram praticamente nenhuma perda (degradabilidade nula) de cloro livre durante estabilidade acelerada. Já as amostras C e G, com valores de pH próximos de 6, apresentaram degradabilidade linear do cloro livre, resultado superior ao observado nas amostras com hipoclorito de sódio. Os resultados observados das amostras D e H sugerem que a composição das Fórmulas 2 e 4 concedem meio de boa estabilidade físico-química para o cloro livre a partir do clorito de sódio.

É interessante ressaltar que nas mesmas condições, a aplicação de clorito de sódio apresentou estabilidade físico-química de cloro livre superior ao do hipoclorito de sódio, ademais, os valores de pH das soluções de clorito de sódio aferidos foram valores inferiores aos relatados por FARR; SMITH; STEICHEN (1992) como valores de pH para soluções de hipoclorito de sódio com cloro livre de estabilidade físico-química aceitável.

QUADRO 4 – Condições finais das amostras preparadas com a base das fórmulas 1, 2, 3 e

4

IDENTIFICAÇÃO	APARÊNCIA FINAL	pH FINAL
A	Líquido turvo	8,93
B	Líquido turvo	8,55
C	Líquido translúcido	6,35
D	Líquido translúcido	8,85
E	Líquido turvo	8,79
F	Líquido turvo	8,67
G	Líquido translúcido	6,27
H	Líquido translúcido	9,10

Fonte: Autor

Não houve diferenças interpretadas como significativas de teor de cloro livre entre a amostra do frasco qual foi aberto para avaliação semanal e a qual foi aberto apenas ao final da encubação como pode ser observado na tabela a seguir.

TABELA 4 – Teor do cloro livre ao final da encubação nas amostras abertas para avaliação semanal e final

	Aberto Semanalmente (%)	Aberto no Final da Encubação (%)
A	0,0000	0,0000
B	0,0000	0,0000
C	1,2204	1,1948
D	1,5210	1,5032
E	0,0000	0,0000
F	0,0000	0,0000
G	1,2601	1,1997
H	1,5180	1,5220

Fonte: Autor

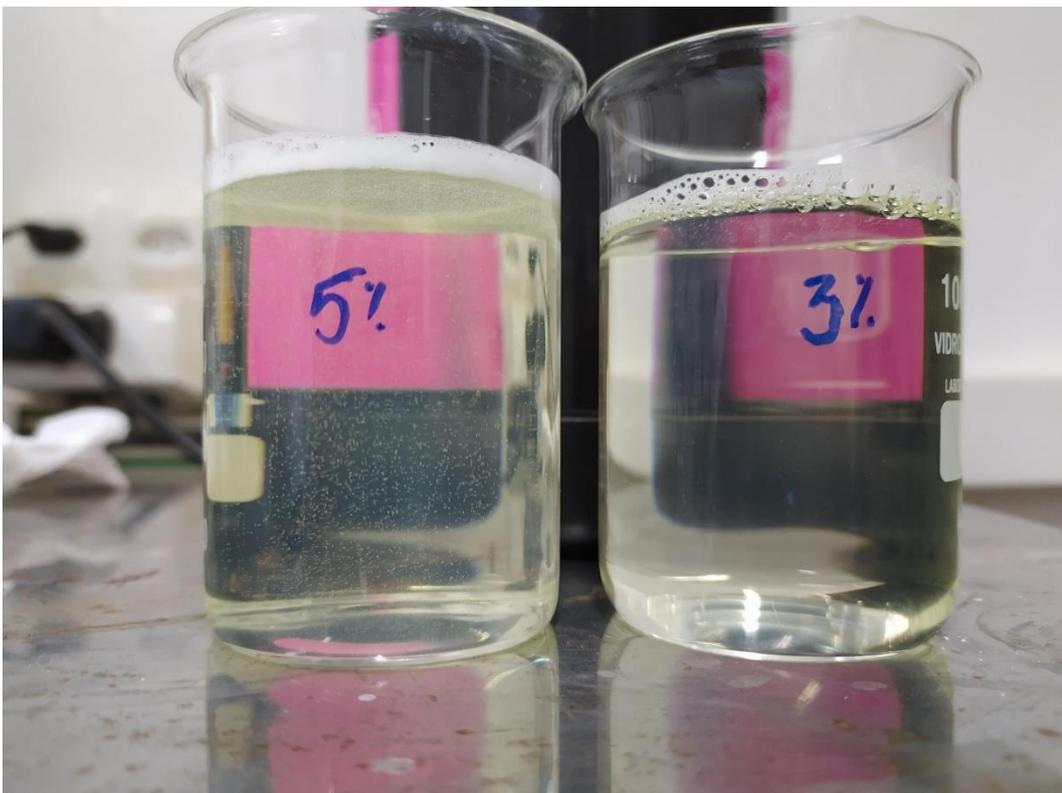
Em razão de promover condições mais favoráveis para o cloro livre a partir do hipoclorito, propôs-se uma nova fórmula (Fórmula 5). Desta vez atentando-se ao fator influenciador pH, com aplicação de um alcalinizante. Nesta nova proposta de fórmula, observou-se que rapidamente o hipoclorito de sódio se decompõe formando bolhas e causando o visível efeito de efervescência. No entanto, percebeu-se algo relevante. Quanto maior era o teor do alcalinizante na solução, maior era o efeito efervescente e por titulação percebeu-se que a maior efervescência caracterizava maior perda ou degradação de cloro livre. FARR; SMITH; STEICHEN (1992), sobre aplicação de hipoclorito, tratam que quanto maior o pH para além do valor de 11, maior é a estabilidade do ativo em solução, contudo, neste caso quanto maior era o pH, maior era a concentração de alcalinizante e por consequência maior era a efervescência e perda de cloro livre.

FIGURA 4 – Efeito efervescente nas amostras com aumento do teor de alcalinizante da direita para esquerda



Fonte: Autor

FIGURA 5 – Comparação visual do efeito efervescente entre as amostras com 3 e 5% de alcalinizante

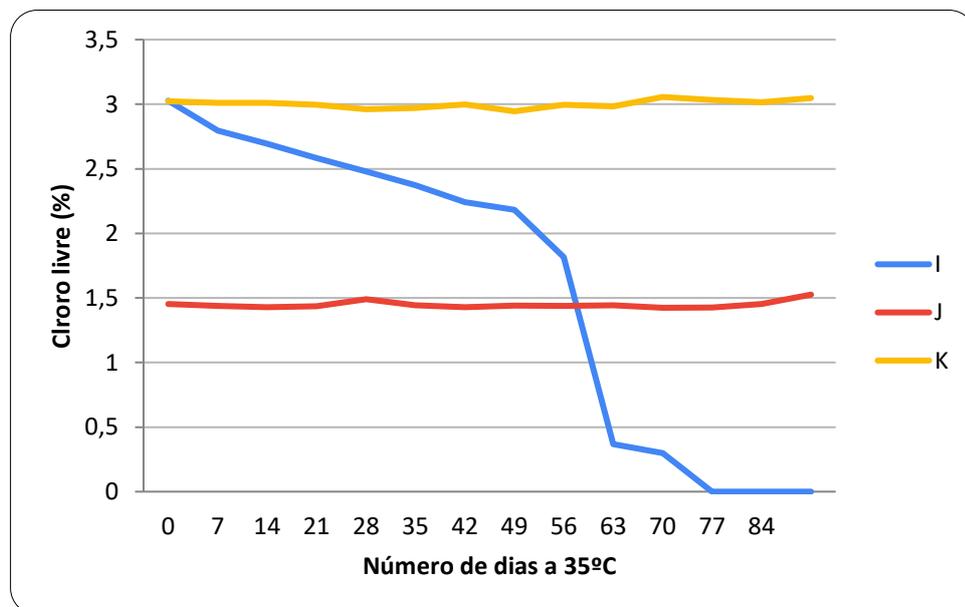


Fonte: Autor

A composição da Fórmula 5 limitou-se em componentes fontes de cloro, tensoativo B, alcalinizante, adjuvantes e água. A aparência líquida levemente amarelada, menos acentuada nas amostras com clorito, das soluções mantiveram-se por todo o período observado.

Após a incubação das amostras I, J e K com a Fórmula 5 a 35°C, compilou-se os dados obtidos do cloro livre no seguinte gráfico.

FIGURA 6 – Estabilidade do cloro livre do hipoclorito e clorito de sódio na Fórmula 5 durante o período de incubação



Fonte: Autor

QUADRO 5 – pH inicial e final das amostras preparadas com a base da Fórmula 5

ID	pH INICIAL	pH FINAL
I	12,24	11,50
J	12,30	9,40
K	12,40	11,45

Fonte: Autor

Os teores de cloro livre das amostras K e J, durante o período de incubação, permaneceram muito próximos aos iniciais e podem ser considerados constantes durante o período observado. Tal perfil de degradabilidade sugere que a composição de tensoativos, estabilizantes e alcalinizante, em solução de valor de pH próximo de 11,5; oferece um meio satisfatório para a estabilidade físico-química do cloro ativo a partir do clorito de sódio. A aferição do pH de valor inferior a 11 e teor de cloro livre na amostra I, entre os dias 56 e 63 da incubação, sugere mais uma vez que o pH da solução influenciou a estabilidade físico-química do cloro ativo a partir do hipoclorito de sódio. Diferentemente da aplicação de hipoclorito de sódio nas Fórmulas 1, 2, 3 e 4, na Fórmula 5 não houve qualquer mudança no aspecto organoléptico durante o período observado.

Considerando as formulações base do estudo, pôde-se constatar pelos resultados obtidos, que o cloro livre a partir do clorito de sódio apresentou ser mais estável em diferentes composições de fórmula e em maior intervalo de pH, quando comparado ao cloro livre a partir do hipoclorito de sódio. Alguns pesquisadores e a agência Food Drug and Administration (FDA) já se atentaram para as potencialidades do clorito de sódio, permitindo sua indicação de uso para desinfecção de hortifrutícolas (ALLENDE et al; FDA, 2020, 2019). No entanto, como compostos de cloro são muito utilizados para fins de alvejamento e desinfecção em geral, a escolha por uma ou outra fonte de cloro para aplicação deve ser criteriosa para além da estabilidade do ativo relacionado, considerando a comparação técnica e de performance no alvejamento e eficácia biocida entre eles.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comparação dos resultados de degradabilidade de cloro livre de hipoclorito e clorito de sódio aplicados em fórmulas, avaliada por meio de estudo de estabilidade acelerada, permitiu observar que soluções com cloro livre foram mais bem estabilizadas a partir do clorito de sódio como fonte de cloro ativo, demonstrando que a depender dos componentes da formulação, clorito de sódio é uma alternativa vantajosa para produção de soluções cloradas por apresentar melhor estabilidade do cloro livre em relação à utilização de hipoclorito de sódio.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Resolução **RDC N° 216, de 15 de setembro de 2004. Dispõe sobre o regulamento técnico de boas práticas para serviços de alimentação.** Diário Oficial União. 16 set 2004

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – **RDC n° 59 de 17 de novembro de 2010. Dispõe sobre os procedimentos e requisitos técnicos para a notificação e o registro de produtos saneantes e dá outras providências.** Brasília: Diário Oficial da União, 2010.

ALLENDE, A. et al. **Antimicrobial effect of acidified sodium chlorite, sodium chlorite, sodium hypochlorite, and citric acid on Escherichia coli O157:H7 and natural microflora of fresh-cut cilantro.** Food Control. Volume 20. 2020. 230-234.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21st. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2005.

BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** São Paulo: Edgard Blücher, 1979.

BOCCELLI, D. L., TRYBY, M. E., UBER, J. G., SUMMERS, R. S. **A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions.** Water Research. 37 (11): 2654–2666. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Coordenação de Controle de Infecção Hospitalar. **Processamento de Artigos e Superfícies em Estabelecimentos de Saúde.** 2. ed. Brasília, 1994.

Chlorine (Cl). 2020. Britannica Academic Online. Disponível em: <https://academic-eb-britannica.ez31.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/chlorine/82243>. Acessado em 31 de março de 2021

CLARK R. M., ROSSMAN L. A., WYMER L. J. **Modeling distribution system water quality: regulatory implications.** Journal of Water Resources Planning and Management ASCE 121 (6): 423–428. 1995.

COATES, D. **Disinfection of spills of body fluids: how effective is a level of 10.000 ppm available chlorine?** Journal of Hospital Infection, 18: 319-332, 1991.

COATES, D. & WILSON, M. **Use of sodium dichloroisocyanurate granules for spills of body fluids.** Journal of Hospital Infection, 16: 241-251, 1989.

COLLINS, C. H. **Laboratory: acquired infections.** 3. ed. Cambridge: ButterworthHeinemann, 1993.

DOWNS, A.J; ADAMS, C.J. **The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine. Comprehensive inorganic chemistry.** Volume 7. Pergamon Press: Oxford, 1975.

DYCHDALA, G. R. **Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCK, S. S. Disinfection, Sterilization and Preservation.** 5. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001.

FARR, J.P.; SMITH, W.L.; STEICHEN, D.S. (1992) **Bleaching agents** (survey). In: Kirk-Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th edn, 4, 271–300. Executive editor, Kroschwitz JI, New York, Chichester Wiley

FAVERO, M. S. & BOND, W. W. **Chemical disinfection of medical and surgical materials. In: BLOCK, S. S. Disinfection, Sterilization and Preservation.** 5. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001.

FDA (U. S. Food and Drug Administration). **Department of health and human services; secondary direct food additives permitted in food for human consumption.** USA: FDA, 2019.

FERREIRA FILHO, S.S.; SAKAGUTI, M. **Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção.** Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro , v. 13, n. 2, p. 198-206, junho de 200 . disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522008000200010&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 08 maio de 2021. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000200010>.

FRAISE, A. P.; MAILLARD, J.Y.; SATTAR, S. **Principles and practice of disinfection, preservation, and sterilization.** 5th ed. Blackwell Publishing Ltd, 2013.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. FUNASA. **Manual de Cloração de Água em Pequenas Comunidades: Utilizando o Clorador Simplificado Desenvolvido pela Funasa.** Brasília, 2014. 45 p.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. FUNASA. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS.** Brasília, 2016. 89-90 p.

HOFFMAN, P. N.; DEATH, J. E. & COATES, D. **The stability of sodium hypochlorite solutions.** In: COLLINS, C. H. et al. (Eds.) *Disinfectants: their use and evaluation of effectiveness.* London: Academic Press, 1981.

KALLINGS, L.O. et al. **Microbial contamination of medical preparations.** *Acta Pharmaceutica Suecica*, 3, 219–228. 1966.

LIMA, M. L. S. O. et al. **A QUÍMICA DOS SANEANTES EM TEMPOS DE COVID-19: VOCÊ SABE COMO ISSO FUNCIONA?.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 43, n. 5, p. 668-678, maio de 2020. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422020000500668&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 08 de maio de 2021. Epub June 29, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170552>.

MACÊDO, J. A. B. **Águas e Águas.** Belo Horizonte: Ortofarma, 2000.

MAROSCIA, C.; RUIZ, P.C. **Las Organizaciones De La Sociedad Civil En Epoca De Pandemia. Reflexiones Hacia Una Nueva Normalidad: ¿Nuevos Desafíos O Mismas Realidades?.** *Cienc. adm.*, La Plata, n. 17, p. 97-107, jun. 2021. Disponível em: <http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2314-37382021000100097&lng=es&nrm=iso>. Acessado em 08/05/2021. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.24215/23143738e079>.

MCDONNELL, G.; RUSSELL, D. **Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance.** *Clinical Microbiology Review*, 12(1): 147-179, 1999.

MCDONNELL, G.E. **Antisepsis, disinfection, and sterilization.** Segunda Edição. Washington, DC : ASM Press, 2017.

NUNES, E.E. et al. **Avaliação de diferentes sanificantes na qualidade microbiológica de mandioquinha-salsa minimamente processada.** *Cienc Agrotec.* 2010;34(4):990-4. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542010000400027>

Oxyacid. 2020. Britannica Academic Online. Disponível em: <https://academic-eb-britannica.ez31.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/oxyacid/437525>. Acessado em 31 de março de 2021.

REYNOLDS, J. E. F. **Martindale: the extra pharmacopoeia.** 29. ed. London: The Pharmaceutical Press, 1989.

RONCO, C.; MISHKIN, G.J.; SERIES. **Disinfection by sodium hypochlorite: dialysis applications.** Vol 154 de contribuições para nefrologia. Basel: Karger, 2007
ROPP, R.C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds.* Primeira Edição. Oxford: Elsevier, 2013.

ROSSMAN, L. A., CLARK, R. M., GRAYMAN, W. M. **Modelling chlorine residuals in drinking water distribution systems.** *Journal of Environmental Engineering ASCE.* 120 (4): 803-820. 1994.

SCHMIDT, R.H. **Basic elements of equipment cleaning and sanitizing in food processing and handling operations.** Institute of food and agricultural science. FS14 publicado em julho, 1997 e revisado em 2018 por Food Science and Human Nutrition Department, UF/IFAS Extension. University of Florida.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SUTER, C. M. **Relationships between the Structure and the Bactericidal Properties of Phenols.** Chem. Rev. 1941, 28, 269– 299, DOI: 10.1021/cr60090a004.

SWEETMAN, S. C. (Ed.) **Martindale: the extra pharmacopoeia.** 33. ed. London: The Pharmaceutical Press, 2002.

ANEXOS

ANEXO A



WATER
TECHNOLOGIES



CERTIFICADO DE QUALIDADE

"A Sabará garante a qualidade do produto até o seu destino, desde que resguardadas as condições de acondicionamento e transporte típicas para o produto."

Data:	19/04/2021	Número do certificado:	--
Cliente:	-	Nota fiscal:	-
Produto:	CLORITO DE SÓDIO, SOLUÇÃO 31%	Fabricação:	03/08/2020
Lote:	AUTO091846	Quantidade (kg):	1,00
Vencimento:	03/08/2022		
Lacres:			

ITEM	UNID	ESPECIFICAÇÃO		RESULTADO
		MÍNIMO	MÁXIMO	
TEOR DE CLORITO DE SÓDIO (NaClO ₂)	g/L	288 g/L	327 g/L	304,42 g/L
DENSIDADE (à 20°C)	g/mL	1,20 g/mL	1,26 g/mL	1,23 g/mL
pH	-	11	-	13,88

Observações:

Aspecto: Solução líquida aquosa, levemente amarelada. Odor característico do produto.

Responsável Técnico: Fabrício Zanzarini da Silva – CRQ 4ª Região 044105072. 

Certificado válido sem assinatura (impresso eletronicamente)

A SABARÁ AFIRMA SEU COMPROMISSO COM A QUALIDADE-O PRODIR JÁ É REALIDADE

Sabará Químicos e Ingredientes S/A

Av. Juscelino Kubitschek de Oliveira nº 878 / II Distrito Industrial / Santa Bárbara d'Oeste-SP / Brasil
17-190 / Fone: 19 3455-8900-Fax: 19 3455-7276

ANEXO - B



Emissão: 17/09/2015

FICHA TÉCNICA

HIPOCLORITO DE SÓDIO

Descrição: Líquido Amarelo, com odor pungente, penetrante e irritante.

Nome Químico: Hipoclorito de Sódio

N° ONU: 1791.

Sinônimo: Água de Lavanderia

N° de Risco: 80.

Peso Molecular: 74,5

Grupo de Embalagens: II.

CAS: 7681-52-9

Nome apropriado para embarque:
HIPOCLORITO DE SÓDIO,
SOLUÇÃO.

Propriedades e Especificações:

Características

Aspecto:	Líquido
Cor	Amarelo
Cloro Ativo:	10 a 12%
Densidade a 25°C:	Mín. 1,2 g/mL
NaOH livre	Máx. 50,0 g/Kg
Na ₂ CO ₃	Máx. 30,0 g/Kg
Ferro	Máx. 3,0 mg/kg

Armazenamento: Armazenar em recipientes plásticos (PEAD) fechados e devidamente identificados, em ambiente seco, ventilado, coberto e protegido do sol e substâncias incompatíveis.

Precauções e Segurança: Consultar a FISPQ (Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico). Disponíveis no site: www.pooltecnica.com.br

Embalagem: galão de 5Kg , bombonas de 25 e 50Kg, tambores de 250Kg e contêineres de 1200Kg.

Prazo de Validade: 60 dias.