

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZANDO O CORANTE  
LISSAMINA *GREEN B* (C.I. 44090) PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE  
CLORO EM PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

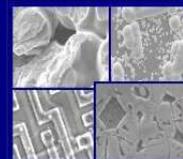
**ALINE DE OLIVEIRA MARTINS**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZANDO O  
CORANTE LISSAMINA *GREEN B* (C.I. 44090) PARA A  
DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

**ALINE DE OLIVEIRA MARTINS**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

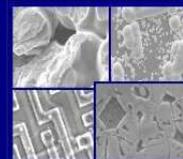
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

**PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007**



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZANDO O  
CORANTE LISSAMINA *GREEN B* (C.I. 44090) PARA A  
DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

**ALINE DE OLIVEIRA MARTINS**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES  
CO-ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos  
Materiais – PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZANDO O  
CORANTE LISSAMINA *GREEN B* (C.I. 44090) PARA A  
DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE CLORO EM PROCESSOS DE  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

**CANDIDATA: ALINE DE OLIVEIRA MARTINS**

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

**ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

**CO-ORIENTADOR: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO**  
Faculdade de Química  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. ÊNIO LEANDRO MACHADO**  
Departamento de Química e Física  
Universidade de Santa Cruz do Sul

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. NARA REGINA SOUZA BASSO**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Professores Marçal José Rodrigues Pires e Carla Maria Nunes Azevedo pela dedicação e oportunidade do desenvolvimento da pesquisa.

À OZ Engenharia pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Águas e Esgoto de Porto Alegre (DMAE), em especial aos Químicos Renato Rossi e Ilo Garcia, pelo fornecimento das soluções de dióxido de cloro utilizadas para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Ao André, pelo amor, carinho, companheirismo e principalmente compreensão dedicada durante estes anos, em especial nestes últimos meses.

À minha mãe, pelo apoio e incentivo demonstrado durante toda a minha vida.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao bolsista de iniciação científica, Alexandre Paprocki, pelo apoio e companheirismo dedicado.

## RESUMO

Atualmente é crescente o uso de desinfetantes alternativos ao cloro no tratamento de águas devido à geração de subprodutos indesejáveis, como os trihalometanos e os ácidos haloacéticos no processo de desinfecção convencional. O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) vem se destacando nos últimos anos como desinfetante auxiliar nas estações de tratamento de água (ETAs) devido as suas características químicas e de sua geração *in situ*. Entretanto, o uso desse desinfetante pode gerar subprodutos dentre os quais se destaca o íon clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), potencialmente prejudicial à saúde humana, possuindo limite máximo de tolerância de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  estabelecido pela legislação brasileira. Neste contexto, é importante a avaliação e o aprimoramento de técnicas analíticas sensíveis, precisas e adaptadas à complexidade de diferentes amostras. Recentemente, o método EPA 327.0 foi proposto especificamente para análise de  $\text{ClO}_2$  e  $\text{ClO}_2^-$  em águas tratadas. Esse método espectrofotométrico utiliza uma solução colorida ( $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ ) contendo *Horseradish* Peroxidase, enzima que catalisa a reação de conversão do íon clorito em dióxido de cloro, e o corante *Lissamine Green B* que reage rapidamente e seletivamente com o  $\text{ClO}_2$  reduzindo proporcionalmente a absorção da solução na região do visível. A quantificação do  $\text{ClO}_2$  é feita por calibração externa e a concentração do clorito é obtida por diferença, através da análise de uma segunda alíquota na qual o dióxido de cloro é previamente retirado por borbulhamento com um gás inerte. Neste contexto, os objetivos desse trabalho são implantar o método EPA 327.0 para análise de dióxido de cloro e do íon clorito ao longo do processo de tratamento, bem como otimizá-lo para análises de  $\text{ClO}_2$  em soluções concentradas e como contaminante em soluções padrão do íon clorito. Os resultados obtidos indicaram que o método EPA 327.0 é adequado para a análise de  $\text{ClO}_2$  em água potável, porém não se verificou sua presença nesse tipo de amostras. Por outro lado, o método não é satisfatório para a determinação do íon clorito nessas amostras apresentando um limite de quantificação elevado ( $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Não é recomendada a utilização desse método para o acompanhamento das concentrações dos analitos durante o processo de tratamento devido à variabilidade nas características (cor, turbidez, sólidos dissolvidos, entre outras) da água gerando artefatos na análise espectrofotométrica que não podem ser corrigidos por procedimentos usuais. Em função dessas limitações, o método foi otimizado com a eliminação da enzima e com modificações nos procedimentos de análise (concentração do corante, adoção de medida volumétrica e mudança na ordem da adição de reagentes e amostras, diluições, tempo de reação, caminho óptico, entre outros). Com as

alterações propostas foi possível quantificar o dióxido de cloro tanto em elevadas concentrações ( $> 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) bem como sua presença como contaminante ( $< 4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em soluções concentradas ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) do íon clorito. Assim, desenvolveu-se um método preciso e rápido que permite adequar parâmetros analíticos como concentração dos reagentes, volume de amostra e tempo de reação, possibilitando a análise de dióxido de cloro em diferentes matrizes.

## ABSTRACT

At present the use of alternative disinfectants to chlorine in the water treatment is increasing due to the generation of the undesirable disinfection by-products, as trihalomethanes and haloacetic acids in conventional treatment. The chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ) has been detached in the last years as disinfecting assistant in the drinking water treatment plants (WTPs) due to its chemical characteristics and the possibility of being generated *in situ*. However, the use of this disinfectant could generate by-products among them chlorite ion ( $\text{ClO}_2^-$ ) considered potentially harmful to the human health, owning maximum level of tolerance of  $0.20 \text{ mg L}^{-1}$  determined by the Brazilian standards. In this context, it is important the evaluation and the improvement of the precise and sensitive analytical techniques adapted to the complexity of the different samples. Recently, the EPA method 327.0 was proposed specifically for determination of chlorine dioxide and chlorite in treated waters. This spectrophotometric method uses a colored solution ( $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ ) of Horseradish Peroxidase, an enzyme that catalyses the conversion reaction of chlorite to chlorine dioxide, and the dye Lissamine Green B which quickly and selectively reacts with  $\text{ClO}_2$  proportionally reducing the solution absorbance in the visible region. The quantification of the  $\text{ClO}_2$  is done by external calibration and the chlorite concentration is obtained by difference, by the analysis of a second sample aliquot from which chlorine dioxide was previously sparged using an inert gas. In this context, the aims of this work are the EPA 327.0 method implementation to analyse chlorine dioxide and chlorite through the water treatment plant and the finished drinking water, as well as the method optimization to analyse  $\text{ClO}_2$  concentrated solutions (generated in WTPs) and its presence as contaminant on standard chlorite solutions. The obtained results indicated that EPA method 327.0 is adequate to  $\text{ClO}_2$  analysis in drinking waters, but the presence of these compounds was not observed in these kinds of samples. On the other hand, the method is not satisfactory to chlorite determination in these samples presenting a high quantification limit ( $0.20 \text{ mg L}^{-1}$ ). It is not recommended the use of the method to follow the treatment processes due to the water characteristics (color, turbidity, dissolved solid and among others) that influences the spectrometric analyses and could not be eliminated by usual procedures. In function of these limitations, the method was optimized by the enzyme elimination and several modifications on analysis procedures (dye concentration, change order and volumetric measurements of the reagents and samples, dilutions, reaction time, optical path, among others). With these changes was possible to

quantify adequately high  $\text{ClO}_2$  concentration ( $>100 \text{ mg L}^{-1}$ ) as well as the presence of this compound as contaminant ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) of the concentrated chlorite solutions ( $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Then, it developed a method precise and quickly that permit to adapt analytic parameters as concentration of the reagents, volume of sample and time of reaction, it enables the chlorine dioxide analysis in different matrices.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	Objetivo Geral .....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
3.1	Tratamento de água .....	17
3.1.1	<i>Tratamento Convencional</i> .....	17
3.1.2	<i>Tratamentos Alternativos</i> .....	19
3.2	Dióxido de Cloro .....	20
3.2.1	<i>Processos de Geração do Dióxido de Cloro</i> .....	22
3.2.2	<i>Métodos de Análise de Dióxido de Cloro</i> .....	24
3.2.2.1	<i>Método Iodométrico</i> .....	26
3.2.2.2	<i>Método DPD</i> .....	26
3.2.2.3	<i>Método EPA 327.0</i> .....	28
3.2.2.3.1	<i>Lissamina Green B</i> .....	31
3.2.2.3.2	<i>Horseradish Peroxidase</i> .....	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
4.1	Materiais e Reagentes.....	34
4.2	Preparação e padronização de Soluções.....	36
4.2.1	<i>Adaptação dos métodos de padronização das soluções de dióxido de cloro....</i>	<i>37</i>

4.2.1.1 Método Iodométrico .....	37
4.2.1.2 Método Espectrofotométrico .....	39
<b>4.3 Implantação do Método EPA 327.0 .....</b>	<b>39</b>
4.3.2 Procedimentos de Análise do Método EPA 327.0. ....	41
4.3.3 Curva de Calibração para Determinação de Dióxido de Cloro e Clorito.....	42
4.3.4 Determinação de Clorito e Dióxido de Cloro Total em Amostras de Águas Reais .....	42
4.3.5 Determinação de Clorito em Amostras de Águas Reais.....	42
4.3.6 Coleta de Amostras Reais em Estações de Tratamento de Água.....	44
4.3.7 Análises das Amostras Reais $\text{ClO}_2$ e $\text{ClO}_2^-$ do Processo de Tratamento de Água.....	45
4.3.7.1 Determinação de $\text{ClO}_2$ em Soluções Concentradas de Clorito.....	45
<b>4.4 Otimização do Método para Dióxido de Cloro .....</b>	<b>46</b>
4.4.1 Preparo de Soluções .....	46
4.4.2 Curva de Calibração do Método .....	46
4.4.3 Análise de Amostras Reais .....	48
4.4.3.1 Determinação da Demanda de $\text{ClO}_2$ .....	49
4.4.4 Modificações dos Procedimentos de Análise no Método LGB.....	50
4.4.4.1 Procedimento 1: LGB.....	50
4.4.4.2 Procedimento 2: Modificação da Ordem de Adição das Alíquotas .....	51
4.4.4.3 Procedimento 3: Novo Reagente LGB (1:1).....	51
4.4.4.4 Procedimento 4: Verificação da Ordem de Adição das Alíquotas – Reagente LGB (1:1).....	52
4.4.4.5 Procedimento 5: Adição Volumétrica dos Reagentes – Reagente LGB (1:1)....	52
4.4.5 Estudo do Tempo de Reação do Reagente do Dióxido de Cloro.....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>

<b>5.1</b>	<b>Adaptações dos Métodos de Referência para a Padronização das Soluções de Dióxido de Cloro .....</b>	<b>54</b>
<b>5.2</b>	<b>Implantação do Método EPA 327.0 .....</b>	<b>57</b>
<i>5.2.1</i>	<i>Curva de Calibração do Método EPA 327.0.....</i>	<i>58</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Análise de Amostras Reais pelo Método EPA 327.0.....</i>	<i>60</i>
<i>5.2.3</i>	<i>Análise de ClO<sub>2</sub> em Soluções Concentradas de Clorito .....</i>	<i>63</i>
<b>5.3</b>	<b>Otimização do Método – Método LGB.....</b>	<b>63</b>
<i>5.3.1</i>	<i>Curva de Calibração com o Reagente LGB.....</i>	<i>65</i>
<i>5.3.2</i>	<i>Análise de Amostras Reais .....</i>	<i>67</i>
<i>5.3.2.1</i>	<i>Determinação da Demanda de ClO<sub>2</sub>.....</i>	<i>70</i>
<i>5.3.3</i>	<i>Modificações dos Procedimentos de Análise.....</i>	<i>72</i>
<i>5.3.4</i>	<i>Estudo do Tempo de Reação do Dióxido de Cloro .....</i>	<i>81</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>92</b>
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de tratamento de águas tradicional para abastecimento público.....	17
Figura 2 – Fórmula estrutural da <i>Lissamine Green B</i> .....	31
Figuras 3 (A e B) – Sistema de purga com gás nitrogênio para as amostras coletadas que contenham dióxido de cloro e clorito.....	43
Figura 4 – Espectro das soluções de dióxido de cloro, clorito e clorato e cloro 42; 99,4; 996 e 1000 mg L <sup>-1</sup> , respectivamente.....	55
Figura 5 – Espectros da solução reagente combinado RC LGB/HRP como branco e da solução tampão ácido cítrico/glicina.....	57
Figura 6 – Curva de Calibração do Método EPA 327.0.....	58
Figura 7 – Espectros do reagente combinado RC LGB com diferentes concentrações de dióxido de cloro nos pontos da curva de calibração.....	64
Figura 8 – Curva de Calibração LGB com os três comprimentos de onda selecionados (636, 590 e 382 nm), construída com o reagente combinado RC LGB.....	65
Figura 9 – Curva de Calibração LGB 10+ com os três comprimentos de onda selecionados, 636; 590 e 382 nm; construída com o reagente combinado RC LGB 10+....	66
Figura 10 – Variação da razão entre a concentração de dióxido de cloro num tempo t e a concentração inicial das soluções 1 e 2.....	69
Figura 11 – Gráfico dos valores das concentrações da solução de dióxido de cloro em função do tempo de reação com o reagente combinado RC LGB (1:1).....	81

Figura 12 – Curva de decaimento da concentração de dióxido de cloro em função do tempo de reação com o reagente LGB (1:1) realizado conforme o procedimento 5..... 83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das principais características dos métodos padrão para análise de dióxido de cloro.....	25
Tabela 2 – Comprimentos de onda monitorados da solução de $K_2Cr_2O_7$ 60 mg L <sup>-1</sup> em ácido clorídrico 0,01 N com suas absorvâncias características.....	36
Tabela 3 – Pontos de coleta de amostras reais de água contendo clorito e dióxido de cloro nas estações de tratamento de água.....	44
Tabela 4 – Comparações entre os resultados das determinações de soluções concentradas de dióxido de cloro pelos métodos iodométricos e espectrofotométricos....	56
Tabela 5 – Desvios padrões das concentrações nominal e experimental de clorito dos pontos da curva de calibração do método EPA 327.0.....	59
Tabela 6 – Resultados das análises de dióxido de cloro e clorito pelos métodos EPA 327.0 e cromatografia iônica (C.I.) na Estação de Tratamento de Água A.....	60
Tabela 7 – Resultados das análises de dióxido de cloro e de clorito pelo método EPA 327.0 na Estação de Tratamento de Água B.....	62
Tabela 8 – Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água bruta com e sem a adição de 1 mg L <sup>-1</sup> de ClO <sub>2</sub> , com tempo de reação de 30 minutos.....	73
Tabela 9 – Comparação das Análises de soluções concentradas de dióxido de cloro pelos métodos espectrofotométrico e LGB.....	68
Tabela 10 – Resultado das análises de demanda de dióxido de cloro requerida pela água bruta filtradas com membrana de fibra de vidro.....	71

Tabela 11 – Resumo dos procedimentos modificados do método LGB..... 74

Tabela 12 – Dados comparativos das análises de quantificação das soluções de dióxido de cloro entre o procedimento 1 e os procedimentos alternativos otimizados (2, 3 e 5).... 76

Tabela 13 – Resultados das análises de dióxido de cloro diluído 83, 100 e 333 vezes realizados nos procedimentos 1, 3 e 5..... 80

Tabela 14 – Resultados dos testes do tempo de reação de dióxido de cloro com o reagente combinado RC LGB (1:1) segundo o procedimento 5..... 82

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AHAs</b>	Ácidos Haloacéticos
<b>CI</b>	Colour Index
<b>CI</b>	Cromatografia Iônica
<b>ClO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Cloro
<b>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Íon Clorito
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Íon Cloreto
<b>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Íon Clorato
<b>DBPs</b>	Disinfection by-products
<b>DMAE</b>	Departamento Municipal de Água e Esgoto
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>ETA</b>	Estação de Tratamento de Água
<b>HRP</b>	<i>Horseradish</i> Peroxidase
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>kDa</b>	Quilo Dalton
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Permanganato de Potássio
<b>LGB</b>	Lissamina <i>Green B</i>
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>MO</b>	Matéria Orgânica
<b>MON</b>	Nature Organic Matter
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozônio
<b>RCLGB/HRP</b>	Reagente Combinado Lissamina <i>Green B</i> / <i>Horseradish</i> Peroxidase
<b>RCLGB/HRP 10+</b>	Reagente Combinado Lissamina <i>Green B</i> / <i>Horseradish</i> Peroxidase 10 vezes mais concentrado
<b>RPM</b>	Rotações por Minuto
<b>SRM</b>	Standard Reference Material
<b>THM</b>	Trihalometano

# 1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados com a poluição de rios e lagoas têm aumentado consideravelmente nestes últimos anos. A grande quantidade de esgotos clandestinos domésticos e industriais, associados com a irresponsabilidade dos seres humanos que poluem as nascentes e os rios faz com que diariamente sejam gastas toneladas de produtos químicos para o tratamento destas águas. Tradicionalmente utiliza-se o processo de aplicação de cloro como desinfetante devido à sua facilidade de aplicação, custo relativamente baixo e alta eficiência. Porém, sabe-se que a reação do cloro com a matéria orgânica presente na água pode gerar produtos de desinfecção (*Disinfection by-products*, DBPs), dentre eles os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (AHAs), considerados carcinogênicos<sup>1</sup>. Assim, métodos alternativos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de evitar ou minimizar a formação dos THMs e AHAs, dentre os quais se pode citar o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ). Ambos são bastante efetivos como biocidas na desinfecção de águas, auxiliando também na eliminação de sabor e odor indesejáveis na água potável, além de não gerarem DBPs clorados.

Uma das principais preocupações durante o processo de tratamento de água é o monitoramento dos compostos que, em determinadas concentrações, podem ser prejudiciais à saúde humana. Assim, torna-se imprescindível desenvolver métodos analíticos precisos para determinar a concentração destes desinfetantes em água, bem como os seus produtos de oxidação, para que se possa garantir a qualidade da água potável.

O dióxido de cloro vem se destacando nos últimos anos como desinfetante auxiliar principalmente por ser um produto clorado semelhante ao desinfetante utilizado tradicionalmente. Além de não gerar compostos clorados, apresenta como vantagem a de ser gerado *in situ*, permitindo que seja produzido já na concentração adequada a sua aplicação. Porém, não é possível ser armazenado e estocado devido ao fato de poder ser explosivo quando comprimido. Dentre os seus compostos de degradação destaca-se o clorito que, por ser potencialmente prejudicial à saúde humana, possui limite máximo de tolerância determinado pela Norma de Potabilidade Brasileira<sup>2</sup> como sendo de  $0,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$ . Neste contexto, é importante o que o método de análise tanto da solução gerada, quanto do próprio dióxido de cloro residual, seja sensível e preciso para garantir o processo de desinfecção.

O método EPA 327.0, um dos métodos mais atuais publicados, foi elaborado especificamente para análise de dióxido de cloro e clorito em águas tratadas<sup>3</sup>. Esse método espectrofotométrico utiliza uma solução colorida ( $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ ) contendo *Horseradish Peroxidase*, enzima que catalisa a reação de conversão do íon clorito em dióxido de cloro, e o corante Lissamina *Green B* que reage rapidamente e seletivamente com o  $\text{ClO}_2$  reduzindo proporcionalmente a absorção da solução na região do visível.

No método EPA 327.0 se recomenda a construção de uma curva de calibração para a realização dos ensaios com faixa de concentração de 0,2 a 2,2  $\text{mg L}^{-1} \text{ClO}_2$ , sendo que, para garantir a linearidade dos resultados o último ponto da curva não deve ultrapassar o valor de 2,2  $\text{mg L}^{-1} \text{ClO}_2$ . No entanto, o limite de quantificação (LQ) do  $\text{ClO}_2$  o valor de 0,25  $\text{mg L}^{-1} \text{ClO}_2$ . Percebe-se uma incoerência nos valores informados, já que o primeiro ponto da curva de calibração (1  $\text{mg L}^{-1}$ ) é menor do que o próprio limite de quantificação. Adicionalmente, se considerarmos os valores exigidos pela Norma de Potabilidade Brasileira<sup>2</sup> para o clorito, novamente pode-se observar que os valores estão abaixo do LQ.

No Rio Grande do Sul, o dióxido de cloro vem sendo aplicado em algumas estações de tratamento de água (ETAs) como um pré-desinfetante, com o objetivo exclusivo de oxidar toda a matéria orgânica da água bruta, evitando a formação de trihalometanos. Portanto, a quantidade de  $\text{ClO}_2$  residual deve ser quase nula, pois este é praticamente todo consumido no início do tratamento. Neste contexto, a necessidade principal das ETAs é ter métodos de quantificação das soluções de dióxido de cloro que são geradas. Adicionalmente, o clorito é monitorado por cromatografia iônica, sendo esta uma análise de rotina nas estações de tratamento de água para o monitoramento de outros íons também regulamentados na legislação. Neste Contexto, optou-se por otimizar o método para que este seja aplicado exclusivamente para quantificar as soluções concentradas de dióxido de cloro que são geradas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Investigar métodos e procedimentos envolvendo a determinação de dióxido de cloro e íon clorito em águas de abastecimento público, em diferentes etapas na estação de tratamento de água, incluindo a caracterização das soluções concentradas de dióxido de cloro.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Implantar o método EPA 327.0 para análise de dióxido de cloro e clorito em amostras de águas de abastecimento.
- Verificar a possibilidade de se aplicar em outras etapas do processo de tratamento de água.
- Otimizar o método para análise de soluções concentradas de dióxido de cloro geradas em estações de tratamento de água.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Tratamento de Água

##### 3.1.1 Tratamento Convencional

Tradicionalmente o cloro é utilizado como agente oxidante e desinfetante no tratamento de águas, principalmente pela facilidade de doseamento, monitoramento do cloro residual e pelo seu baixo custo. Tal processo é composto pelas etapas ilustradas na Figura 1.

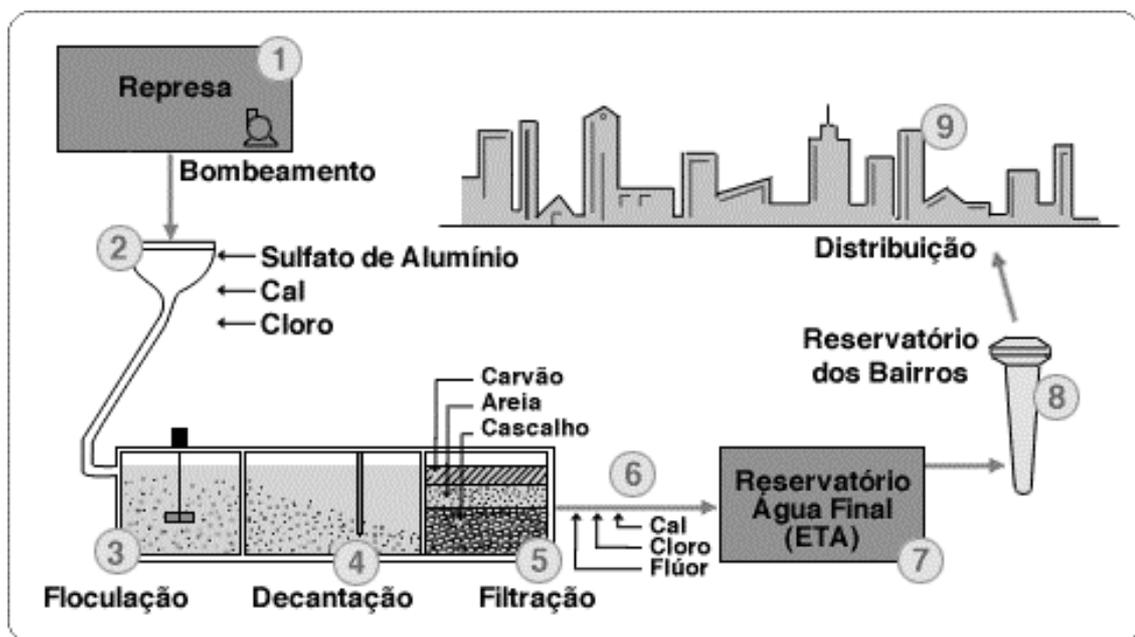


Figura 1 – Esquema do processo de tratamento de águas tradicional para abastecimento público<sup>4</sup>.  
Legenda: (1) Represa; (2) Ponto de adição de reagentes; (3) Floculador; (4) Decantador; (5) Filtro; (6) Ponto de adição de reagentes; (7) Reservatório de água tratada da ETA; (8) Reservatório dos bairros; (9) Cidade abastecida pela ETA.

No entanto, este tratamento tem sido muito questionado devido à formação de alguns produtos de desinfecção. Os trihalometanos foram reportados formalmente em 1974 pela EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) como DBPs do processo de cloração. Dentre os THMs e AHAs mais gerados estão o clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano e

dibromoclorometanos e os ácidos monocloroacéticos, dicloroacéticos, tricloroacéticos, monobromoacéticos e dibromoacéticos.

Atualmente, o nível máximo permitido de THMs<sup>5</sup> em águas potáveis estabelecidos pela EPA é de  $80 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que futuramente se espera que o valor seja reduzido para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para os AHAs este valor já está em  $60 \mu\text{g L}^{-1}$ . Observa-se que há uma grande tendência de que sejam realizadas modificações no processo de tratamento de água para diminuir a formação destes compostos. Destaca-se dois principais fatores que podem ser alterados nestes processos: 1º) remover das águas a serem tratadas os precursores dos DPPs clorados e/ou 2º) modificar os desinfetantes utilizados bem como os pontos de sua aplicação. É óbvio que o primeiro item é de difícil realização, uma vez que muitos destes precursores estão dissolvidos nas águas na forma de matéria orgânica natural (MON) no qual os ácidos fúlvicos e húmicos são constituintes, dificultando a sua remoção<sup>6</sup>. Portanto, uma das únicas medidas viáveis para a redução da formação deste compostos é a modificação do sistema de desinfecção através do uso de desinfetantes alternativos e da forma de aplicação destes produtos.

Estudos preliminares indicam que a aplicação de dióxido de cloro na pré, inter e pós-desinfecção geram aproximadamente de 15 a  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de THMs<sup>5</sup>. Já para a sua aplicação somente como pré-oxidante, os valores de concentrações de trihalometanos produzidos foram de no máximo  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Cabe salientar que estes resultados foram obtidos através de uma dosagem de no máximo  $5 \text{mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$  e que em outras condições experimentais os resultados podem sofrer alterações devido as diferentes quantidades de matéria orgânica presentes nas águas e de oxidante aplicado no tratamento.

Neste estudo, todas as concentrações de THMs obtidas com o uso do dióxido de cloro foram inferiores ao valor estipulado pela EPA. Porém, se considerarmos que independentemente do oxidante utilizado, os valores devem ser obrigatoriamente inferiores aos limites máximos permitidos, torna-se questionável a utilização de desinfetantes alternativos, uma vez que todos deveram obedecer às normas estipuladas. Portanto, se analisarmos estes dados somente pelo lado da legislação, não há motivos para se utilizar outro desinfetante, se o cloro atende a todas as exigências. No entanto, há uma crescente tendência

mundial para a utilização de produtos ecologicamente corretos e que sejam menos nocivos a saúde humana. Justifica-se então a necessidade de se realizarem pesquisas sobre desinfetantes alternativos, buscando-se a redução da quantidade de subprodutos clorados gerados nos processos de tratamento de água.

### **3.1.2 *Tratamentos Alternativos***

A maioria dos microorganismos presentes nas águas brutas é extinta através da adição de oxidantes químicos nas estações de tratamento da água. Entretanto, esses oxidantes usados na desinfecção reagem também com substâncias abióticas, gerando subprodutos de desinfecção, que permanecem na água potável por um certo tempo. Os DBPs são considerados precursores da formação de trihalometanos durante o processo de cloração da água. Apesar das baixas concentrações observadas, a exposição crônica pode ser significativa, devido a carcinogenicidade de alguns DBPs<sup>7</sup>.

Neste contexto, são crescentes as pesquisas realizadas com agentes desinfetantes alternativos que possam minimizar ou evitar a formação de trihalometanos. Dentre estes produtos químicos pode-se destacar o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )<sup>8</sup>. O peróxido de hidrogênio e o permanganato de potássio são oxidantes fortes, possuem amplo espectro bactericida, mas ainda são pouco utilizados principalmente por serem reagentes de difícil manipulação. O ozônio possui elevado poder oxidante que, associado com a viabilidade de produção em diversas escalas e com a redução de custos para sua geração, tem estimulado a sua aplicação no processo de tratamento de águas<sup>9</sup>. Porém, um dos principais problemas relacionados a sua utilização está relacionado ao fato do ozônio não deixar concentração residual por ser extremamente instável e possuir tempo de meia-vida de quinze minutos.

O dióxido de cloro tem sido um dos principais oxidantes alternativos utilizados processos de desinfecção da água<sup>10</sup>. Além das suas características químicas, outro fator que tem impulsionado a sua utilização é o fato de este também ser um produto com cloro,

facilitando o manuseio e aplicação na ETA. Porém, devido ao seu grande potencial de oxidação, o dióxido de cloro muitas vezes não forma um residual na água final de tratamento, pois é consumido rapidamente pela matéria orgânica. Como é obrigatório para as águas potáveis se ter uma quantidade de residual de cloro de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , o dióxido de cloro vem sendo aplicado como oxidante secundário ou combinado, ou seja, se utiliza também o cloro como gerador de residual nas águas potáveis.

### 3.2 Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro é uma molécula relativamente pequena, altamente energética, no qual o cloro apresenta-se no estado de oxidação +IV. A temperatura ambiente é um gás extremamente volátil com coloração amarelo-esverdeado com odor muito semelhante ao do gás cloro. É um poderoso oxidante devido à capacidade de receber um elétron reduzindo-se a íon clorito ( $E^\circ = 0,954 \text{ V}$ ) e decompõe-se rapidamente ao ser exposto a luz<sup>8</sup>.

Devido ao fato do dióxido de cloro oxidar os compostos e não clorá-los, os subprodutos de desinfecção organoclorados, não são gerados preferencialmente. Seu poder de oxidação é superior e mais efetivo na ação de inativação de vírus e bactérias do que os demais oxidantes utilizados para o tratamento de água<sup>11</sup>. Como não reage com amônio e seus compostos e é incapaz de ativar reações de halofôrnicas, que é a principal via de formação dos organohalogenados, essa característica o torna um dos desinfetantes alternativos para tratamento de águas mais estudados nos últimos anos<sup>12</sup>.

Embora o dióxido de cloro não gere subprodutos halogenados associados ao processo de tratamento de água por cloração, os seus produtos de degradação são espécies que podem ser nocivas à saúde humana, como por exemplo, o íon clorito (todos os íons foram mencionados suprimindo a palavra íon) o qual suspeita-se causar anemia hemolítica e efeitos sobre o sistema nervoso<sup>13,14</sup>. Devido sua toxicidade, os íons clorito possuem níveis máximos estabelecidos de  $0,2$  e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  na Norma Brasileira<sup>2</sup> e Agência Internacional<sup>15</sup>, respectivamente.

Assim, os produtos de degradação do dióxido de cloro, os íons clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) poderão estar presentes nas águas tratadas, conforme indica as equações 1 a seguir. O clorito é o produto de degradação predominante, com 50 a 70 % da conversão do dióxido de cloro, seguido do clorato e cloreto (30 e 50 %, respectivamente)<sup>8</sup>.



Devido as suas características oxidantes, o dióxido de cloro também é muito aplicado em processos de branqueamento de polpas. A principal vantagem está no fato em que as fibras são branqueadas e não são formados compostos halogenados. Em 2001, o processo por ação do dióxido de cloro gerou mais de 75 % das fibras branqueadas do mundo<sup>15</sup>.

Outra área em que o oxidante é bastante utilizado é na medicina. Aplicado como esterilizante de materiais médicos, o dióxido de cloro apresenta-se com elevada pureza. Diferentemente dos demais gases utilizados para este fim, o dióxido de cloro não é um agente alquilante no qual tende a ser mutagênico. A vantagem é permitir uma esterilização eficiente a temperatura ambiente. Ultimamente, foi muito aplicado para a descontaminação de ambientes para agentes biológicos, como o *anthrax*<sup>15</sup>.

Porém, a mais antiga das aplicações do dióxido de cloro é a sua utilização em processos de tratamento de águas. Nos Estados Unidos, a mais de 50 anos é aplicado como desinfetante auxiliar. O dióxido de cloro é bastante eficiente como biocida, além de ser mais efetivo do que o cloro na inativação de vírus, criptosporídeo e giardia<sup>15</sup>. Atua em uma ampla faixa de pH, ajudando também na eliminação de sabor e odor indesejáveis na água potável.

Um dos principais diferenciais do dióxido de cloro para a aplicação no tratamento da água é a potencialidade de auxiliar na eliminação de sabor e odor indesejáveis<sup>8</sup>. Isso se deve a capacidade de controlar e eliminar o crescimento de algas e vegetações. Para garantir a máxima eficiência para este uso, aplica-se o dióxido de cloro após a decantação ou no final do processo de tratamento. Normalmente, somente para eliminar toda a matéria orgânica natural presente na água bruta, são requeridas dosagens de dióxido de cloro que estão na faixa de 0,7

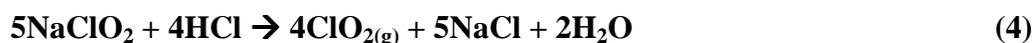
a  $2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ <sup>8</sup>. Dependendo da quantidade de dióxido de cloro utilizados, poderá haver a formação de cloritos e cloratos como subprodutos. Neste caso, deve-se utilizar artifícios para minimizar os efeitos dos produtos de degradação ou utilizar outros oxidantes combinados ou não.

Outra grande vantagem é a habilidade de oxidar ferro e manganês, compostos que com muita frequência, ocasionam diversos problemas no processo de tratamento de água. O  $\text{ClO}_2$  é aplicado antes do processo de decantação, reage com estes compostos e forma precipitados insolúveis que são removidos pelo processo de filtração. Para remover cerca de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de ferros e manganês, é necessário  $1,2$  e  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ , respectivamente<sup>8</sup>.

### ***3.2.1 Processos de Geração do Dióxido de Cloro***

O dióxido de cloro não pode ser estocado ou armazenado por se tornar explosivo quando submetido a altas pressões, devendo ser gerado diretamente no local onde será aplicado. Diferentemente do gás cloro, o  $\text{ClO}_2$  é altamente solúvel em água, permanecendo como gás dissolvido e não solubilizado<sup>8</sup>. Por ser muito volátil, pode facilmente ser removido por processos de aeração ou recarbonatação com dióxido de carbono. O dióxido de cloro é gerado através de reações relativamente fáceis, apesar dos reagentes serem de compra controlada. Adicionalmente, o sistema de geração requer mais controles do que o sistema de aplicação do gás cloro, além de ser relativamente mais caro, devido à manutenção mais específica.

O mais comum dos processos de geração de dióxido de cloro para aplicação em estações de tratamento de água utiliza soluções de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ). Este processo apresenta duas etapas principais. Primeiro o gás cloro reage com a água formando os ácidos hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) ou clorídrico ( $\text{HCl}$ ), que por sua vez, reagem com a solução de clorito de sódio formando o  $\text{ClO}_2$  (equações 2 e 3). Além destas reações, o clorito de sódio pode reagir diretamente com o gás cloro, gerando também o  $\text{ClO}_2$ , conforme representa a equação 4.



O dióxido de cloro gerado por este método, possui contaminações inerentes ao processo, como cloro livre, clorito e cloreto, além do produto de degradação clorato (equações 1). Por isso o controle das quantidades de reagentes é imprescindível para garantir um produto final com uma pureza elevada. O excesso de gás cloro pode resultar em grandes concentrações de clorito, enquanto a sua ausência, acarreta formação de clorato. Esses contaminantes podem interferir nas técnicas analíticas de quantificação de soluções de dióxido de cloro, ocasionando erros de efeito matriz.

Atualmente, uma nova técnica de geração de dióxido de cloro vem sendo muito utilizada principalmente na aplicação em processos de tratamento de águas. Esta se baseia na adição das soluções reagentes de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e solução de clorato de sódio, conforme a equação 5.



Este processo possui a vantagem de não gerar cloro livre em quantidades significativas. Esse fato diminui bastante uma das principais fontes de interferências para praticamente todos os métodos de análise de dióxido de cloro. Porém, sobre certas condições, este processo pode gerar efluentes ácidos com altos níveis de íons percloratos, um provável composto carcinogênico<sup>16</sup>.

O EPA indica os níveis máximos de tolerância para o dióxido de cloro em águas potáveis como sendo de 0,8 mg L<sup>-1</sup>, devido ao fato de ser potencialmente tóxico a saúde humana<sup>16</sup>. Desta forma, é necessária a utilização de métodos de análise de dióxido de cloro que tenham sensibilidade suficiente para garantir a qualidade da água que está sendo tratada.

### 3.2.2 Métodos de Análise de Dióxido de Cloro

Quando aplicado em um processo de tratamento de água, o dióxido de cloro é utilizado como oxidante secundário, ou seja, é aplicado somente com o fim de oxidar a matéria orgânica principal. Torna-se necessária a adição de cloro como oxidante principal para garantir uma quantidade residual de cloro de acordo com a legislação brasileira<sup>2</sup>. Esse fato pode dificultar a determinação da concentração de dióxido de cloro, já que podem estar presentes simultaneamente diversas espécies cloradas como o clorito, clorato, cloro livre e cloro combinado, pois todos são subprodutos ou residuais do processo de desinfecção.

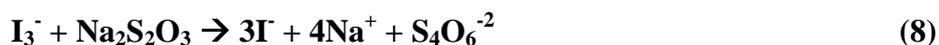
Vários métodos podem ser utilizados para a determinação de dióxido de cloro, tais como os métodos por via úmida<sup>17</sup>, potenciométricos<sup>17</sup>, por fluorescência<sup>18</sup> e os espectrofotométricos<sup>19,20</sup>. Porém, nem todos estes métodos apresentam sensibilidade para quantificar baixas concentrações, menores que  $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ , e são rápidos e precisos. As metodologias padrão que mais se aplicam a esta ordem de grandeza e que são as mais utilizadas pelas estações de tratamento de água são o método iodométrico e o método padrão DPD (*N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine). Adicionalmente, há uma busca constante por novas metodologias que facilitem a quantificação do  $\text{ClO}_2$ , no qual se destaca o método EPA 327.0, uma técnica relativamente recente vem sendo muito utilizada na Europa e nos EUA. Este método tem se mostrado uma alternativa promissora na área de análise de dióxido de cloro e de íons clorito. A grande vantagem deste método é a utilização da Lissamina *Green B* que é um reagente que é seletivo ao dióxido de cloro, ou seja, não reage como nenhuma outra espécie clorada. A única interferência é em relação à presença de cloro livre, porém esta é eliminada através da adição do reagente glicina durante a análise. A Tabela 1 mostra um resumo das principais características dos métodos para análise de dióxido de cloro que serão discutidos a seguir.

Tabela 1 – Resumo das principais características dos métodos padrão para análise de dióxido de cloro<sup>3,17</sup>.

<b>Métodos</b>	<b>DPD</b>	<b>IODOMETRIA</b>	<b>LGB/HRP</b>
<b>Tipo de Técnica</b>	Instrumental (Espectrofotometria)	Via úmida	Instrumental (Espectrofotometria)
<b>Limites de Quantificação</b>	0,02 – 7,6 mg L <sup>-1</sup>	Depende da alíquota a ser titulada	0,2 – 2,2 mg L <sup>-1</sup>
<b>Reagentes</b>	DPD, Solução Tampão Fosfato, Solução de glicina	Ácido acético glacial, Solução de amido, KI sólido Solução Padrão de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	RC LGB/HRP, Solução Tampão de ácido cítrico/glicina.
<b>Calibração Externa</b>	Solução KMnO <sub>4</sub>	Não é necessário	Solução de ClO <sub>2</sub> ou ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>Limite de Detecção</b>	19 µg L <sup>-1</sup> ClO <sub>2</sub>	76 µg L <sup>-1</sup> ClO <sub>2</sub> se utilizado 1000 mL de amostra. < 1 mg L <sup>-1</sup> não são detectadas com precisão	0,25 mg L <sup>-1</sup> ClO <sub>2</sub>
<b>Seletividade às espécies Cloradas</b>	Seletivo ao: Cl <sub>livre</sub> , ClO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>2</sub> Cl, NHCl <sub>2</sub>	Não seletivo: Total de Cloro disponível	Seletivo ao: ClO <sub>2</sub>

### 3.2.2.1 Método Iodométrico

A titulação iodométrica é um dos métodos mais antigos utilizados para a determinação de cloro<sup>17</sup>. A espécie oxidante é adicionada a um excesso de iodeto gerando iodo que é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Como indicador é utilizada uma solução de amido, no qual indica o ponto final da reação através do desaparecimento da cor azul. O método é baseado na reação não balanceada descrita a seguir.



Esta técnica não é seletiva às espécies cloradas como o dióxido de cloro, clorito, cloro e hipoclorito. Por isso, todos os resultados são um somatório das concentrações de todas as espécies cloradas presentes na solução.

Dentre as possíveis fontes de erros da técnica, pode-se destacar a oxidação do reagente iodeto de potássio pela ação do ar, contaminação do iodeto de potássio pelos seus compostos de degradação como o íon iodato, a volatilização do iodo formado, o consumo do íon triiodeto por outros compostos oxi-redutores da amostra. Estes fatos dificultam a aplicação do método que, em uma estação de tratamento de água, deve ser uma análise de rotina. Adicionalmente, um método por via úmida e de bancada, normalmente gera grandes quantidades de resíduos, além de ser relativamente mais trabalhoso e demorado do que um método analítico instrumental.

### 3.2.2.2 Método DPD

O método padrão DPD (*N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine) foi introduzido primeiramente por *Palin* em 1957<sup>21</sup>. Atualmente ainda é muito utilizado principalmente porque a técnica permite quantificar o cloro livre, cloro total e o dióxido de cloro. Como

reagentes são utilizados, além do DPD, a glicina e a solução tampão hidrogenofostato de disódio e dihidrogenofostato de potássio (solução tampão fosfato) numa faixa de pH de 6,2 a 6,5. A glicina é adicionada para converter, instantaneamente, o cloro livre em ácido cloroaminacético, que não reage com o dióxido de cloro<sup>17</sup>.

O método é baseado na formação de um complexo com cor, que absorve na região do visível ( $\lambda_{\text{máximo}} = 515 \text{ nm}$ ), através da ação oxidante do  $\text{ClO}_2$  e posteriormente é analisado por espectrofotometria. O cloro livre e a monocloramina também oxidam rapidamente o reagente, produzindo igualmente um produto com cor estável, o clorito reage de forma mais lenta e o clorato não reage com o DPD. Por isso é indicado utilizar artifícios para eliminar a interferência das demais espécies cloradas presentes nas amostras de água.

Quando o DPD reage com o dióxido de cloro são gerados, dois compostos, sendo um deles um corante colorido e o outro é uma amina incolor. A proporção destes produtos está diretamente relacionada com a quantidade de dióxido de cloro que está reagindo. Se a reação ocorre na presença de pequena quantidade de  $\text{ClO}_2$  e o pH próximo ao neutro o composto colorido é formado preferencialmente. Se ocorrer muita quantidade de dióxido de cloro, a formação da amina incolor é favorecida, gerando uma aparência levemente opaca na solução de análise. Muitas vezes a turbidez não é visível, mas é suficiente para interferir nas medidas colorimétricas. Por isso, utiliza-se a solução tampão fosfato numa faixa de pH próxima ao neutro.

A solução DPD é extremamente instável e sujeita a oxidações quando em contato com o oxigênio do ar ambiente ou o dissolvido na água utilizada na sua preparação. Segundo o método referência, utiliza-se EDTA (Ácido Etilenodiamina Tetraacético) para retardar os processos de oxidação, fato este que também é questionado devido à baixa solubilidade do EDTA em soluções levemente ácidas. Para a construção da curva de calibração utiliza-se a solução padrão de permanganato de potássio como padrão equivalente ao dióxido de cloro. Porém, o uso destas soluções diluídas nas faixas de concentração dos pontos de calibração requer cuidado específico, desde a preparação do reagente até as análises, uma vez que inclusive a ordem de adição dos reagentes irá interferir nos resultados da curva de calibração.

O limite de quantificação<sup>17</sup> do método DPD está na ordem de 0,02 a 7,6 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>. Apesar de ter uma faixa de linearidade adequada, o método se mostra passível de inúmeras interferências como a presença de manganês e de brometos, que são compostos tipicamente presentes em águas naturais que comprometem a quantificação do ClO<sub>2</sub><sup>22,23</sup>. Adicionalmente, a dificuldade de manipulação dos reagentes, tanto das soluções da construção da curva de calibração quanto da própria solução de DPD, tornam o método suscetível a muitas variações se não for aplicado corretamente, necessitando de treinamento específico para o profissional que for realizá-lo.

As desvantagens do método DPD estão principalmente relacionadas aos interferentes, tanto as espécies cloradas, que oxidam o reagente DPD, quanto à presença de manganês e de altas concentrações de clorito. A utilização de diversos reagentes em várias etapas da análise para poder quantificar a todas as espécies individualmente, e a manipulação da amostra por longos intervalos de tempo aumenta as perdas por volatilidade de dióxido de cloro também são desvantagens que podem causar erros nos resultados. A vantagem em relação aos demais métodos é que estudos indicam que o DPD não sofre interferências com cloraminas, porém esta questão não está completamente elucidada<sup>17</sup>.

### 3.2.2.3 Método EPA 327.0

O Método EPA 327.0<sup>3</sup> foi publicado em maio de 2005, e foi desenvolvido para a análise de dióxido de cloro e clorito em águas tratadas. Baseia-se na rápida oxidação do corante Lissamina *Green B* (LGB) pelo dióxido de cloro, reduzindo a sua absorção na região visível ( $\lambda_{\text{máximo}} = 636\text{nm}$ ) na mesma proporção da concentração do ClO<sub>2</sub> presente na amostra. A *Horseradish* peroxidase (HRP) age como um catalisador da reação que transforma todo clorito presente na amostra em dióxido de cloro, que por sua vez também reage com a LGB, diminuindo sua absorção no comprimento de onda característico. Todas as soluções e as amostras são preparadas em uma solução tampão de ácido cítrico/glicina para manter a faixa de pH ótima para a reação entre 6,0 e 6,2.

Como ambos os analitos reagem com a Lissamina *Green B*, torna-se necessário à utilização de artifícios que permitam quantificar separadamente os compostos. Assim, as amostras devem sempre ser coletadas em duplicatas. A primeira amostra é coletada e armazenada adequadamente para ser utilizada na determinação do somatório das concentrações de dióxido de cloro e de clorito. Já a segunda, após a coleta, esta deve ser purgada com nitrogênio para eliminação de todo o dióxido presente. Assim, a segunda amostra determina-se somente a concentração de clorito. Através da diferença dos resultados de ambas as alíquotas obtêm-se os resultados referentes ao dióxido de cloro na amostra.

Os ensaios são realizados em frascos de vidro âmbar (*vial*) de 15 mL com tampa de polietileno para evitar a interação com o dióxido de cloro. Utiliza-se solução padrão de clorito para a construção da curva de calibração por ser mais estável e pelo fato de o dióxido de cloro e do clorito reagirem na mesma ordem de grandeza com a Lissamina *Green B*. A faixa de concentração da curva de calibração é de 0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

São muitos os procedimentos de análise desde a coleta da amostra até a sua medida por espectrofotometria. Deve-se preencher completamente o frasco de 15 mL com a amostra a ser analisada, após remover 1 mL e adicionar-se, a mesma quantidade de solução tampão de ácido cítrico/glicina. Novamente este procedimento de adição e remoção de alíquotas é realizado, mas para a adição do reagente combinado RC LGB/HRP. Caso se observe a presença de bolhas de ar (*headspace*) no interior dos frascos de análise a amostra deverá ser descartada e coletada novamente. É necessário deixar a amostra estabilizando por 20 e não mais do que 40 minutos. Após realiza-se a medida no espectrofotômetro utilizando um cubeta com caminho óptico de 1 cm.

Os resultados dos ensaios são expressos através da diferença das absorvâncias do branco, que utiliza água ultrapura ao invés da amostra, e do método LGB/HRP com a amostra a ser analisada. Por se tratar de uma técnica espectrofotométrica, cabe salientar que a presença de materiais sólidos em suspensão na amostra a ser analisada pode causar um aumento falso nas concentrações dos analitos presentes, gerando erros analíticos. Se as amostras são coletadas em diversos pontos da estação de tratamento de água, é provável que estas contenham turbidez referente aos sólidos em suspensão, principalmente se coletadas antes da unidade de

filtração. Assim, há uma limitação quanto ao tipo de água que se pode se analisar por este método. Possivelmente, o método não se aplica para a determinação de dióxido de cloro em águas brutas. Adicionalmente, a presença de cloro livre também pode ser um fator de erro da técnica, caso a quantidade de glicina contida no reagente combinado LGB/HRP não seja suficiente para eliminar essa interferência.

Observa-se que os procedimentos de análise incluem diversos procedimentos de adição e remoção de alíquotas. Adicionalmente, o método não é volumétrico, pois utiliza como frascos que não são calibrados e podem apresentar variações nos seus volumes. Como as concentrações de dióxido de cloro e clorito são baixas e considerando as observações relatadas, o método deve apresentar uma porcentagem significativa de erros nos seus resultados.

A principal vantagem do método EPA 327.0 está em ser uma técnica em que o resultado da análise é uma redução da coloração inicial do corante, ao contrário do método DPD, por exemplo, que é baseado na formação de um composto colorido. A geração de um composto com cor pode não ser tão estável e se degradar rapidamente ao ser exposto a luz, e isso é praticamente descartado quando a técnica é baseada na diminuição da coloração de um composto estável. O método EPA 327.0 supera as principais desvantagens do método DPD em relação à seletividade frente às outras espécies cloradas e necessita menos reagentes para a análise completa dos analitos<sup>24</sup>.

Segundo o método EPA 327.0, o limite de detecção (LD) admitido como sendo a menor concentração, maior que zero, detectável com 99 % de confiança, é  $\leq 0,25 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ . Sabe-se que tanto o dióxido de cloro quanto o clorito são potencialmente tóxicos a saúde humana. Considerando o limite máximo tolerável para o clorito em águas potáveis<sup>2</sup> como sendo  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , conclui-se que o método EPA 327.0 LGB/HRP não é adequado para determinar clorito segundo as normas brasileiras, por ter um LQ maior que a concentração a ser quantificada.

### 3.2.2.3.1 Lissamina *Green B*

A Lissamina *Green B* (*Lissamine Green B*; C.I. 44090), também denominada de Ácido Green 50, é um corante azul e apresenta a fórmula estrutural indicada na Figura 2. Derivada do trifenilmetano, um ácido difenilnaftilmetano é solúvel em água e pouco solúvel em soluções alcoólicas. Sua toxicidade é baixa, não apresentando caráter carcinogênico ou mutagênico<sup>25</sup>.

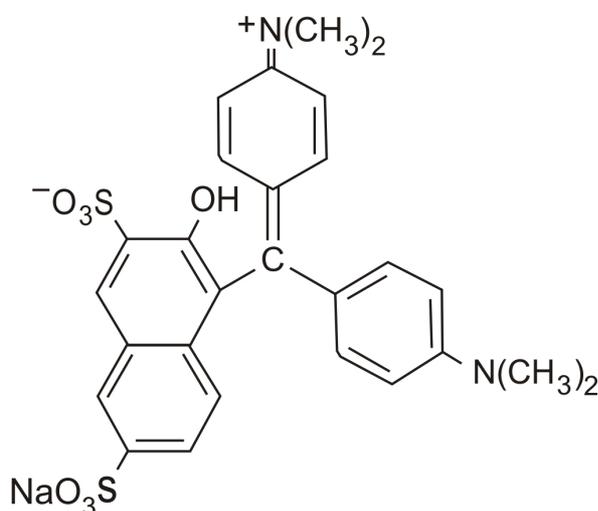


Figura 2 – Fórmula estrutural da *Lissamine Green B*.

A solução de LGB apresenta um espectro característico com comprimento de onda de máxima de absorção na região do visível em 636 nm, quando em pH natural (entre 6,2 e 6,5). Se a solução for preparada em pH diferente, o pico máximo se desloca, sendo, portanto, necessário o seu preparo em meio tamponado. No método EPA 327.0 utilizou-se a solução tampão de citrato/hidrogenocitrato, que mantém o pH entre 6,0 a 6,2, em todas as análises.

Muitos são os reagentes que podem ser utilizados para análise espectrofotométrica<sup>24</sup> do dióxido de cloro, dentre os quais o ácido crômico violeta K, DPD e a Lissamina *Green B*, porém, a LGB é a única que não reage com as demais espécies cloradas, como o cloro livre e o combinado, que estão presentes nas águas tratadas<sup>26</sup>. A Lissamina ( $E_r^\circ = 1,0$  V) é oxidada pelo dióxido de cloro, que diminui a sua coloração, através da quebra da estrutura cromófora.

A diferença de absorvância entre as soluções sem e com o dióxido de cloro, é proporcional a concentração de dióxido de cloro.

#### 3.2.2.3.2 *Horseradish* Peroxidase

A *Horseradish* peroxidase é isolada a partir da raiz da *Horseradish* (*Amaracia rusticana*). É um polipeptídeo que contém quatro grupamentos dissulfetos. É um sólido vermelho/marrom com peso molecular de aproximadamente 44 kDa<sup>27</sup>. Reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio resultando num complexo estável. Pode ser utilizado em substrato quimiluminescentes como luminol e isoluminol e também é aplicada em testes de imunológica<sup>27</sup>. Alguns compostos podem inibir a ação da HRP como: azidas, L-cistina, dicromatos, etilenotioréia, entre outros, além de alguns cátions como: Cd<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup>. A faixa de pH ótima de reação está entre 6,2 e 6,5.

A *Horseradish* peroxidase deve ser armazenada a -20° C, perdendo aproximadamente 2 % da sua atividade enzimática por semana. Se for armazenada a temperatura ambiente, perde 10 %. Quando está na forma de reagente combinado RC LGB/HRP, como no método EPA 327.0, a solução é estável por 14 dias, se estocada ao brigo da luz e a 4° C. Destaca-se que para a preparação deste reagente combinado é necessário retirar a HRP do congelador, deixá-la em geladeira por 24 horas e após deixar em temperatura ambiente para poder ser utilizada. Estes procedimentos dificultam ainda mais a utilização do método.

A RZ (*Reinheitszahi*) expressa a razão das absorvâncias em 403 e 275 nm da enzima. Essa medida indica o conteúdo de peroxidase e não a atividade enzimática. Algumas enzimas que possuem elevados valores de RZ, mas tem baixa atividade enzimática. O método EPA 327.0 não exige valor de RZ para a utilização da *Horseradish* peroxidase, mas em relação à atividade, que deve ser de no mínimo 150 unidades por miligrama de sólido determinado pelo método *purpurogallin*<sup>3</sup>.

Estudos anteriores mostram que a *Horseradish* peroxidase catalisa reações de iodinação com peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Reagem também com o clorito, formando um composto relativamente estável, cujo tempo de meia-vida é de aproximadamente 20 minutos. A reação ocorre de tal forma que um mol do analito converte dois mols da peroxidase<sup>28</sup>.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e Reagentes

Para a realização dos ensaios analíticos foram utilizados os reagentes descritos a seguir:

- Soluções de Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ ): obtidas junto ao Departamento de Águas e Esgoto da cidade de Porto Alegre (DMAE).
- Soluções Padrão comercial de Clorito de Sódio ( $\text{NaClO}_2$ );  $994 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$  em clorito de sódio; Quimlab.
- Solução Tampão Bicarbonato/Carbonato  $1,7 \text{ mM NaHCO}_3/1,8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_2$ .
- Solução Padrão de Clorato de Sódio ( $\text{NaClO}_3$ );  $998 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$ ; Merck;  $\geq 98,0 \%$ ; Quimlab.
- Solução Padrão de Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ )  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ; Merck;  $99,5 \%$ .
- Hidrogenocitrato Dissódico Sesquihidratado ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ); Acros Organics;  $99,0 \%$ .
- Citrato Trissódico Dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); Acros Organics;  $99,0 \%$ .
- Glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ); Acros Organics;  $99,0 \%$ .
- Lissamina *Green B* ( $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaO}_7\text{S}_2$ ); Acros Organics;  $> 70,0 \%$ .
- *Horseradish* peroxidase; Zymed Laboratórios; atividade: 252 unidades por miligrama de sólido;  $\text{RZ} = 3,05$ .
- Clorofórmio ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ); Merck;  $99 - 99,4 \%$ .
- Etilenodiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ );  $100 \text{ mg mL}^{-1}$ ; Acros Organics;  $> 99,0 \%$ .
- Gás Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ); White Martins;  $99,99999 \%$  (5.0).
- Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );  $9 \text{ mM}$ ; Merck;  $99,5 \%$ .
- Tiosulfato de Sódio Pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ );  $0,01$  e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ; Merck;  $98,5 \%$ .
- Ácido Acético Glacial ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ); Synth;  $99,7 \%$ .
- Iodeto de Potássio (KI); Merck;  $99,0 \%$ .
- Solução de Amido;  $0,2$  e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ; Synth.

- Solução padrão de Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 60 mg L<sup>-1</sup> em ácido clorídrico 0,01 N; Merck; 99,9 %.
- Solução Padrão de Iodo ( $I_2$ ) 0,025 N; Vetec, 99,8 %.

Para a realização dos ensaios analíticos foram utilizados os materiais e equipamentos descritos a seguir:

- Frascos de vidro âmbar (*Vials*) de 15 mL com tampa de polietileno.
- Espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard HP8453; Feixe simples, Lâmpadas de deutério (UV) e tungstênio (VIS).
- Cubetas de quartzo (Hellman) com caminho óptico de 0,1; 1 e 10 cm.
- Cromatógrafo Iônico (Dionex DX500) com detecção por condutividade elétrica ED40, com uma coluna IonPac AS9-HC (Dionex 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac AG9-HC (Dionex 50 x 4 mm) e auto-supressão com água externa.
- Membrana de éster de celulose 0,22 µm (Millipore).
- Centrífuga Excelsa Baby II, FANEM, Modelo 206-R
- Turbidímetro, Polilab, modelo AP1000 II.

Para a verificação do funcionamento do espectrofotômetro, garantindo a qualidade dos resultados, foi utilizado um procedimento descrito na norma SRM<sup>29</sup> 1935 (*Standard Reference Material*). Nesse teste foi utilizada uma solução do padrão primário de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 60 mg L<sup>-1</sup> em ácido clorídrico (HCl) 0,01 N. Foram monitorados periodicamente quatro comprimentos de onda na região do ultravioleta e suas respectivas absorbâncias características a 22° C, em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho. A temperatura também foi monitorada e mantida constante através de sistema de refrigeração do ambiente. Na Tabela 2 são apresentados os valores esperados para a solução padrão e os desvios tolerados.

Tabela 2 – Comprimentos de onda monitorados da solução de  $K_2Cr_2O_7$   $60 \text{ mg L}^{-1}$  em ácido clorídrico  $0,01 \text{ N}$  com suas absorvâncias características<sup>29</sup>.

Comprimento de onda (nm)	235	257	313	350
Absorvância	$0,7434 \pm 0,0088$	$0,8679 \pm 0,0052$	$0,2895 \pm 0,0040$	$0,6448 \pm 0,0029$

#### 4.2 Preparação e Padronização de Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q Plus,  $<18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), reagentes em grau analítico e armazenadas em frasco de vidro âmbar, a  $4^\circ \text{ C}$  e ao abrigo da luz. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e a pressão atmosférica ( $25^\circ \text{ C}$  e  $1 \text{ atm}$ ).

Para os ensaios foram utilizadas soluções de  $\text{ClO}_2$  coletadas em duas estações de tratamento de água da cidade de Porto Alegre, nas quais uma produz o dióxido de cloro através da reação entre a solução de clorito de sódio e o gás cloro (ETA A), e a outra a partir da reação da uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio com a solução de clorato de sódio (ETA B). Ambas as soluções foram coletadas em frascos de vidro âmbar de  $1 \text{ L}$  com tampa de polietileno, previamente lavados e ambientados com a própria solução a ser coletada. As concentrações das soluções de  $\text{ClO}_2$  foram determinadas pelo método iodométrico modificado (item 4.2.1.1) e espectrofotométrico<sup>30</sup> ( $\lambda = 360 \text{ nm}$ ;  $b = 0,1$  ou  $1 \text{ cm}$ ;  $\epsilon = 1250 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).

Também foi utilizada solução aquosa de clorito comercial de  $994 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$ . As concentrações foram determinadas pelo método iodométrico<sup>17</sup> e pelo método espectrofotométrico<sup>31</sup> ( $\lambda = 260 \text{ nm}$ ;  $b = 1$  ou  $10 \text{ cm}$ ;  $\epsilon = 155 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ). Para os testes de interferências foram utilizados soluções padrão de clorito  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , dióxido de cloro  $42 \text{ mg L}^{-1}$ , cloreto e clorato  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , medidas em cubeta de quartzo com  $0,1 \text{ cm}$  de caminho ótico.

#### ***4.2.1 Adaptação dos métodos de padronização das soluções de dióxido de cloro.***

Para a realização dos testes de otimização do método de padronização das soluções de dióxido de cloro foram utilizadas soluções de dióxido de cloro para a construção da curva de calibração, uma vez que não mais será analisado o clorito. Para a determinação das soluções concentradas de  $\text{ClO}_2$  foi realizada a titulação iodométrica, inicialmente seguindo a metodologia padrão<sup>17</sup>. Como as soluções de dióxido de cloro são bastante concentradas e voláteis, inicialmente obteve-se uma dispersão significativa entre os valores de concentração obtidos entre as replicatas das análises. Adicionalmente, a técnica apresenta-se de forma complexa por possuir diversas etapas de preparação da amostra para a titulação. Assim, para garantir resultados mais confiáveis foram realizadas algumas alterações no procedimento de análise. Como metodologia comparativa a esta, realizaram-se ensaios utilizando a espectrometria para verificar a veracidade dos resultados obtidos.

##### *4.2.1.1 Método Iodométrico*

A solução titulante de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) teve sua concentração aumentada de 0,01 M para 0,05 M, para poder utilizá-la com soluções mais concentradas e também por aumentar a sua estabilidade, eliminando a necessidade de re-padronização diária como recomenda o método. Outra solução que teve sua concentração modificada foi à solução indicadora de amido, que passou de 0,2 a 0,5 %, mantendo o volume adicionado de 2 mL. Desta forma, a visualização do ponto final ficou mais expressiva.

Também foi realizado o acompanhamento dos valores de pH das amostras a serem tituladas, visando garantir que a reação estaria ocorrendo na faixa ácida adequada. Outro procedimento otimizado para reduzir as perdas de dióxido de cloro por volatilidade, foi adicionar o iodeto de potássio sólido (KI) em excesso (~ 1 g) diretamente nos erlenmeyers em que seriam tituladas as amostras para que a reação ocorra quase que instantaneamente.

Segundo o método APHA<sup>17</sup>, as amostras devem ser deixadas no escuro por 5 minutos após a adição do ácido acético glacial e do iodeto de potássio para estabilizarem. Assim, para garantir a adequada reprodutibilidade nas análises, este procedimento foi conduzido com rigor, evitando variações significativas na cronometragem do tempo.

O método APHA<sup>17</sup> recomenda a realização de uma prova em branco, para eliminar a interferência de impurezas oxidantes ou redutoras que possam afetar os resultados. A prova em branco consiste em realizar todos os procedimentos, porém utilizando água ultrapura no lugar da amostra. Adiciona-se o ácido acético glacial, o iodeto de potássio em excesso e a solução indicadora de amido, e visualmente se observa se a solução ficar com coloração azul, titula-se com tiosulfato de sódio até ficar incolor. Se isso ocorrer deve-se considerar como negativo o “B” da fórmula abaixo. Caso a solução não fique azulada, deve-se titular com solução padrão de iodo 0,025 N até se tornar azul e após, titula-se com a solução de tiosulfato de sódio até ficar incolor. Se isso ocorrer deve-se considerar como positivo o “B” da fórmula abaixo. Para a determinação final da concentração deve-se utilizar a seguinte fórmula matemática (9) indicada no método APHA.

$$x = \frac{(A \pm B) \times N \times 13,49}{V_{amostra}} \quad (9)$$

onde:

$$x = \text{mg ClO}_2 \text{ mL}^{-1};$$

$A$  = volume (mL) gasto na titulação pela amostra;

$B$  = volume (mL) gasto na titulação pela prova em branco (positivo ou negativo);

$N$  = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

$V_{amostra}$  = volume da alíquota da amostra titulada.

O limite de detecção deste método é de 20  $\mu\text{g}$  de  $\text{ClO}_2 \text{ L}^{-1}$ , utilizando solução de tiosulfato de sódio 0,01 N e volume da alíquota da amostra de 500  $\text{mL}^{17}$ . Para a realização deste trabalho foram utilizadas, dependendo da concentração da solução de dióxido de cloro, alíquotas de 50 e 100 mL, cujo limites de detecção são 2 e 4  $\mu\text{g}$  de  $\text{ClO}_2 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.2.1.2 Método Espectrofotométrico

Considerando as dificuldades inerentes ao método iodométrico, optou-se por implantar a espectrofotometria como técnica comparativa para a determinação das concentrações de dióxido de cloro. A absorbância foi medida no comprimento de onda característico ( $\lambda = 360$  nm) e utilizando o coeficiente de absorvidade molar<sup>30</sup> ( $\epsilon$ ) igual a  $1250 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ . Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminhos ópticos de 0,1 e 1 cm, dependendo da concentração da solução de dióxido de cloro a ser analisada. Quando necessário, as soluções foram diluídas para que a absorbância medida não superasse o valor de 1,5. A concentração de  $\text{ClO}_2$  é calculada pela seguinte expressão (10):

$$x = \frac{A}{\epsilon \cdot b} \cdot 67500 \cdot FD \quad (10)$$

onde:

$x = \text{mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$ ;

$A =$  absorbância da amostra;

$\epsilon =$  coeficiente de absorvidade molar do  $\text{ClO}_2$  no comprimento de onda utilizado

$b =$  caminho ótico da cubeta utilizada (cm);

$FD =$  fator de diluição.

Em todos os ensaios para a determinação das concentrações das soluções de dióxido de cloro foram realizadas simultaneamente as técnicas iodométrica modificada e espectrofotométrica com o objetivo de comparar os resultados obtidos.

### 4.3 Implantação do Método EPA 327.0

#### 4.3.1 *Preparação de Soluções do Método EPA 327.0*

No método EPA 327.0 todas as amostras e padrões devem ser tamponadas com solução tampão citrato/hidrogenocitrato, com adição de glicina para eliminar a interferência do cloro livre eventualmente presente na amostra. A solução tampão foi preparada com 9 g de citrato trissódico, 5 g de hidrogenocitrato trissódico e 1 g de glicina, dissolvidos em 125 mL de água ultrapura. Para verificação do pH da solução tampão, diluiu-se 1 mL desta em 15 mL de água e mediu-se o pH que deve estar na faixa de 6,0 a 6,2.

A solução estoque do corante Lissamina *Green B* ( $960 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi preparada a partir do reagente sólido sem prévia purificação em água ultrapura. Inicialmente deve-se realizar o teste para verificação da pureza do reagente sólido<sup>3</sup>. O teor de pureza mínimo aceitável é de 70 % para o reagente utilizado. Essa solução tem validade por 2 meses se estocada adequadamente (a  $4^\circ \text{ C}$  e ao abrigo da luz).

A partir desta solução foi preparada uma solução estoque tamponada de LGB diluindo-se 2,5 vezes em água ultrapura contendo 6 mL de solução tampão de ácido cítrico/glicina, totalizando um volume final de 100 mL de solução. Essa solução tem validade de 1 dia e deve ser preparada somente quando as demais soluções forem preparadas. Para verificar se a solução está adequada, se diluiu 0,5 mL desta solução em 15 mL de água contendo 1 mL de tampão de ácido cítrico/glicina e mediu-se a absorbância no máximo de absorção (636 nm) com uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A absorbância deve ser de  $1,5 \pm 0,1$  para ser considerada adequada aos testes.

O método EPA 327.0 necessita para esta análise uma solução de *Horseradish* peroxidase (HRP) com atividade mínima de 150 unidades por miligrama de sólido. A solução estoque tamponada desta enzima foi preparada pesando-se aproximadamente 20 mg do sólido e dissolvendo em 25 mL de água ultrapura contendo 3 mL de solução tampão de ácido cítrico/glicina, obtendo-se assim, uma solução com atividade enzimática recomendada pelo método.

A solução do reagente combinada (RC LGB/HRP) é preparada a partir das soluções estoques tamponadas de Lissamina *Green B* e de *Horseradish* peroxidase na proporção de 1:1. Essa solução foi conservada com clorofórmio e armazenada em frasco de vidro âmbar a 4° C, sendo estável por 14 dias, sendo utilizada em todos os testes de determinação de clorito e dióxido de cloro.

#### **4.3.2 Procedimentos de Análise do Método EPA 327.0.**

Para a realização dos ensaios realizou-se o seguinte procedimento de análise conforme descrito a seguir:

- Preencher completamente frasco de 15 mL com a solução de  $\text{ClO}_2^-$  diluída na concentração do ponto da curva a ser analisado;
- Remover 1 mL da amostra (solução padrão);
- Adicionar 1 mL da solução tampão de ácido cítrico/glicina;
- Tampar o frasco e misturar por inversão;
- Observar se houve a formação de bolhas no frasco e caso isto tenha ocorrido à amostra deve ser re-preparada;
- Remover 1 mL da amostra tamponada;
- Adicionar 1 mL do reagente combinado RC LGB/HRP;
- Tampar o frasco e misturar por inversão;
- Deixar estabilizando por pelo menos 20 minutos e não mais que 40 minutos.
- Colocar a amostra em uma cubeta de quartzo e medir a absorbância em 636 nm.

Para padronizar o tempo de reação e estabilização das amostras e padronizar todas as análises foram conduzidas medidas em 20 (R1) e 40 minutos (R2). O procedimento foi repetido para todos os pontos de calibração da curva. Para cada ponto deve-se fazer um teste branco (B) que consiste em proceder conforme o descrito anteriormente, porém utilizando-se água ultrapura ao invés da solução padrão (ou amostra). O resultado deve ser expresso como a diferença de absorbância entre o B e a amostra.

#### **4.3.3 Curva de Calibração para Determinação de Dióxido de Cloro e Clorito**

Como o dióxido de cloro e o clorito reagem da mesma forma com o reagente combinado RC LGB/HRP, e o clorito apresenta-se mais estável, para a construção da curva de calibração do método utilizou-se solução padrão de clorito. Foram utilizados cinco pontos de calibração que abrangem a faixa de 0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> em ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e procedeu-se conforme os procedimentos descritos no item 4.3.2.

A curva de trabalho foi construída plotando-se a pontos de calibração *versus* a diferença de absorbância entre o teste em branco e a amostra. O limite de detecção do método, segundo o protocolo EPA, é de ≤ 0,25 mg L<sup>-1</sup> para o dióxido de cloro.

#### **4.3.4 Determinação de Clorito e Dióxido de Cloro Total em Amostras de Águas Reais**

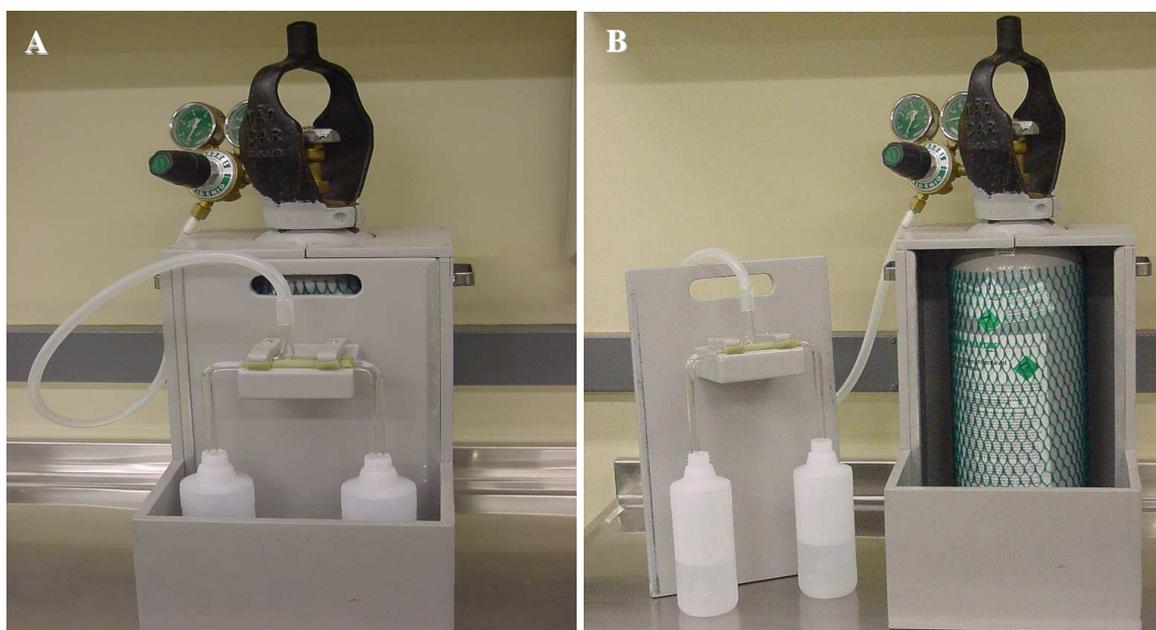
Para a análise ClO<sub>2</sub> e ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> em amostras reais realizou-se o mesmo procedimento descrito para a construção da curva de calibração (item 4.3.2). Cabe salientar que, se a solução a ser analisada for muito concentrada, é necessário que se dilua para que a concentração esteja na faixa da curva de trabalho (0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Com a realização deste procedimento determina-se o somatório das concentrações de dióxido de cloro e clorito presentes na amostra de água coletada na ETA.

#### **4.3.5 Determinação de Clorito em Amostras de Águas Reais**

Para a análise de clorito presente na amostra, esta deve ser purgada por 30 minutos, em um fluxo aproximado de 250 mL min<sup>-1</sup>, com gás N<sub>2</sub> para remoção de todo o dióxido de cloro. Cabe salientar que o procedimento de purga deverá ser realizado imediatamente após a coleta

para evitar que o dióxido de cloro presente na amostra degrade gerando, principalmente, como subproduto o íon clorito, elevando os valores deste analito nos resultados da análise.

Para realizar este procedimento, foi desenvolvido um sistema de purga portátil (Figura 3A e 3B) para que seja levado ao local da coleta de amostras. Este sistema é composto de um pequeno cilindro de nitrogênio com uma válvula reguladora de fluxo, uma tubulação de vidro com duas canalizações, que contém ao final, vidros sinterizados para que o gás entre em contato com a amostra através de borbulhamento. Nestas duas saídas de gás colocam-se os frascos com as amostras coletadas a serem purgadas.



Figuras 3 (A e B) – Sistema de purga com gás nitrogênio para as amostras coletadas que contenham dióxido de cloro e clorito.

Após esta etapa de purga, a amostra deve ser tratada conforme o procedimento já descrito no item 4.3.2. Com esta análise se determina a concentração de clorito presente na amostra de água da ETA. A concentração de dióxido de cloro será obtida através da diferença entre o somatório das concentrações de dióxido de cloro e clorito, determinada no item anterior, e a concentração de  $\text{ClO}_2^-$ , determinada neste procedimento, conforme a equação 11.

$$[\text{ClO}_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = [\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^-] - [\text{ClO}_2^-] \quad (11)$$

#### 4.3.6 Coleta de Amostras Reais em Estações de Tratamento de Água

As amostras foram coletadas em diversos pontos das duas estações de tratamento de água (ETAs A e B), em frascos plásticos de 500 mL e conservadas a 4° C e ao abrigo da luz. O tempo máximo em que as amostras podem ser analisadas é de 4 horas após a coleta. Cabe salientar, que as soluções de dióxido de cloro geradas em cada estação de tratamento, possuem matrizes distintas, visto que são produzidas por processos químicos diferentes (item 3.2.1). Para cada ponto de coleta, a amostra foi dividida em duas partes, sendo uma armazenada para análise de dióxido de cloro e a outra, depois de adequada purga com N<sub>2</sub> para a remoção do ClO<sub>2</sub>, reservada para análise de clorito. Os pontos em que as amostras foram coletadas estão indicadas na Tabela 3.

Uma parte de todas as amostras purgadas (aproximadamente 50 mL) foi filtrada com membrana de éster de celulose 0,22 µm e conservada com etilenodiamina (EDA)<sup>32</sup> para posterior análise de clorito por cromatografia iônica (C.I.). Uma segunda alíquota destas amostras filtradas foi conservada com clorofórmio e foram analisadas para todos os íons orgânicos e inorgânicos também por C.I conforme metodologia padrão<sup>33</sup>.

Tabela 3 – Pontos de coleta de amostras reais de água contendo clorito e dióxido de cloro nas estações de tratamento de água.

<b>Pontos de Coleta do Processo de Tratamento de Água</b>	<b>ETAs</b>	
	<b>A</b>	<b>B</b>
Aplicação do ClO <sub>2</sub> na água Bruta	A2	B2
Decantação	n.a*	B3
Filtração	A4	B4
Água Tratada	A5	B5

\*n.a (não analisado)

#### 4.3.7 *Análises das Amostras Reais ClO<sub>2</sub> e ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> do Processo de Tratamento de Água*

Todas as amostras foram analisadas quanto à presença de dióxido de cloro e clorito através do método EPA 327.0 conforme os procedimentos já descritos (item 4.3.4 e 4.3.5). As amostras foram também analisadas por cromatografia iônica segundo o método EPA 300.1<sup>32</sup>. Foram realizadas com um sistema de eluição isocrático com carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 9 mM) como eluente, em fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 200 e 700 µL. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estabelecidos como 3 e 10 vezes a razão sinal/ruído, obtendo-se para o clorito, LD = 0,1 µg L<sup>-1</sup> e LQ = 0,3 µg L<sup>-1</sup>, para o clorato, LD = 0,5 µg L<sup>-1</sup> e LQ = 0,4 µg L<sup>-1</sup>, e para o cloreto, LD = 0,2 µg L<sup>-1</sup> e LQ = 0,6 µg L<sup>-1</sup>, (valores referentes ao volume de injeção de 700 µg L<sup>-1</sup>). Além destes analitos, as amostras também foram analisadas quanto à presença dos demais íons orgânicos e inorgânicos monitorados normalmente pelas estações de tratamento de água. Os dados referentes aos demais íons monitorados, bem como um cromatograma de padrão misto, encontram-se no anexo A. As amostras também foram caracterizadas através das medidas de pH, condutividade, cor e turbidez, conforme metodologias padrão<sup>17</sup>.

##### 4.3.7.1 *Determinação de ClO<sub>2</sub> em Soluções Concentradas de Clorito*

As soluções padrão concentradas de clorito são bastante instáveis, sendo degradadas através da ação da luz e temperatura. Entre os seus produtos de degradação, além do cloreto e clorato, destaca-se a possível formação de pequenas quantidades de dióxido de cloro. Neste contexto, foi aplicado o método EPA 327.0 com o objetivo de determinar a concentração do dióxido de cloro como contaminante de soluções padrão concentradas de clorito.

Para a realização destes ensaios foram utilizadas soluções padrão comerciais de 994 ± 6 mg L<sup>-1</sup> de clorito em água, cujas concentrações foram determinadas periodicamente através dos métodos iodométrico<sup>17</sup> e espectrofotométrico<sup>31</sup>. O método EPA 327.0 foi realizado conforme o procedimento descrito anteriormente (item 4.3.2).

## 4.4 Otimização do Método para Dióxido de Cloro

### 4.4.1 Preparo de Soluções

A solução reagente combinado utilizada no desenvolvimento do método EPA 327.0 contém, além da Lissamina *Green B*, a *Horseradish* peroxidase que atua como um catalisador para a reação de transformação de todo o clorito presente na amostra em dióxido de cloro. Com o objetivo de analisar somente soluções concentradas de  $\text{ClO}_2$  quando gerada nas estações de tratamento de água, foi preparado um novo reagente combinado, sem a solução de *Horseradish* peroxidase, e somente com a solução estoque tamponada de Lissamina *Green B*. Assim, preparou-se uma solução tampão de ácido cítrico/glicina na mesma concentração em que está na solução estoque de HRP (item 4.3.1). O novo reagente LGB foi preparado adicionando-se, em partes iguais, esta solução tampão e a solução estoque de Lissamina *Green B*.

### 4.4.2 Curva de Calibração do Método

Nos ensaios seguintes, foram utilizadas as soluções de dióxido de cloro obtidas na ETA B, que o produz a partir da reação de solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e solução de clorato de sódio. Por ser gerado diretamente no local onde serão aplicadas as soluções de dióxido de cloro podem sofrer variações de acordo com alguns parâmetros, dentre os quais a temperatura ambiente. Desta forma, as concentrações de dióxido de cloro variaram de acordo com o dia em que foram coletadas. Todas as soluções foram analisadas pelos métodos iodométrico e espectrofotométrico (item 4.2.1), obtendo-se soluções com concentrações entre 100 e 200  $\text{mg ClO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Para construção da curva de calibração (curva LGB), foram realizadas diluições adequadas da solução de  $\text{ClO}_2$ , obtendo-se 5 pontos da solução na faixa de concentração de

0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> em ClO<sub>2</sub>. O procedimento realizado para a construção desta curva foi o mesmo já descrito anteriormente no item 4.3.3, utilizando-se o reagente LGB.

Com o objetivo de otimizar as análises por este método, realizou-se um estudo para verificar a possibilidade de se utilizar outros comprimentos de onda do espectro do reagente combinado. Através da análise do espectro, observa-se que à medida que ocorre a reação do reagente LGB com o dióxido de cloro a absorbância no pico máximo de absorção (636 nm) vai diminuindo. Isso ocorre devido à degradação da estrutura cromófora do corante Lissamina *Green B* através da ação do oxidante ClO<sub>2</sub>. Proporcionalmente, observa-se que um pico na região do comprimento de onda de 382 nm vai aumentando, indicando ser a formação dos produtos da degradação do corante. Também é possível observar uma pequena abaulação no ponto da região mediana do pico máximo de absorção, em 590 nm que mantém a proporcionalidade em relação ao pico característico em 636 nm.

Cabe salientar que para fins de cálculos, os resultados na região de 382 nm foram invertidos em relação aos demais, devido ao fato deste pico aumentar no decorrer da reação, enquanto os demais diminuem. Assim, enquanto para os outros dois picos (636 e 590 nm) os cálculos da variação de absorbância ( $\Delta A$ ) foram realizados como sendo o branco menos a amostra, no pico de 382 nm o cálculo realizado foi da amostra menos o branco, para garantir que os resultados fossem positivos, conforme as equações a seguir.

Para os  $\lambda = 636$  e  $590$  nm:

$$\Delta A = A_{\text{branco}} - A_{\text{amostra}} \quad (12)$$

Para o  $\lambda = 382$  nm:

$$\Delta A = A_{\text{amostra}} - A_{\text{branco}} \quad (13)$$

Neste contexto, os picos de 590 e 382 nm, também foram escolhidos como pontos alternativos de determinação das concentrações de dióxido de cloro. Desta forma, caso o valor da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção extrapolar o valor de 1,5, pode-

se utilizar os outros dois comprimentos de onda para a realização dos cálculos e evitar a perda total das amostras analisadas .

Como o reagente combinado não foi mais preparado com a HRP, tornou-se mais flexível em relação às concentrações em que podem ser preparadas. Como as soluções de dióxido de cloro geradas são bastante concentradas, optou-se por preparar um reagente LGB com concentração 10 vezes maior que o original. Assim, foram realizados ensaios para verificar a eficiência do novo reagente LGB 10+ na análise de  $\text{ClO}_2$ . Para aumentar ainda mais a faixa de análise com este reagente, utilizou-se cubetas de quartzo de caminho óptico de 0,1 cm. A nova faixa de concentração foi obtida com 5 pontos da solução de dióxido de cloro entre 10 e 30  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ .

#### **4.4.3 Análise de Amostras Reais**

Foram realizados os mesmos procedimentos de coletas de amostras nas duas estações de tratamento de água descritos no item 4.3.6. As coletas foram realizadas nos mesmos pontos das coletas anteriores, que são: água bruta com dióxido de cloro, água decantada, água filtrada e água tratada. Porém, não as amostras não foram purgadas, visto que a *Lissamina Green B* presente no reagente combinado praticamente não reage com o clorito quando na ausência do *Horseradish* peroxidase.

Como o escopo do método foi alterado a partir do momento em que se retirou a enzima da análise, também foram realizadas coletas de soluções concentradas de dióxido de cloro para que se pudesse avaliar a nova aplicação do método LGB otimizado, conforme o item 4.3.6. Após, as soluções de dióxido de cloro foram analisadas pelo método LGB otimizado e como método de referência, utilizou-se a espectrofotometria, conforme procedimentos já descritos anteriormente.

#### 4.4.3.1 Determinação da Demanda de $ClO_2$

Foram realizados ensaios para a determinação da demanda de dióxido de cloro requerida pela água bruta. Determina-se a quantidade de dióxido de cloro necessária para que seja consumida toda a matéria orgânica e inorgânica presente na água bruta que entra na estação de tratamento de água. Esses valores são diretamente dependentes das condições climáticas e ambientais da fonte de captação da ETA, necessitando ser realizado em diversas condições para elucidar as oscilações inerentes à amostra, permitindo que se utilizem concentrações de dióxido de cloro que atendam a todas as demandas requeridas. Esse teste é de fundamental importância para garantir a qualidade do tratamento da água.

O objetivo é tentar quantificar a concentração de dióxido de cloro remanescente, o que caracterizaria que toda a matéria orgânica foi consumida. Os ensaios de demanda foram realizados conforme o procedimento do método LGB descrito no item 4.3.2. Nas análises foram utilizadas soluções de dióxido de cloro com concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mg L<sup>-1</sup>, e foram realizadas leituras nos intervalos de tempo de 0 a 30 minutos após a adição do oxidante.

Também foi realizado um ensaio para verificar a possibilidade de se utilizar a centrifugação como método para eliminar ou diminuir os sólidos em suspensão presente nas amostras de água bruta. O processo de centrifugação apresenta como vantagem poder ser aplicado em amostras que contenham dióxido de cloro, uma vez que a perda durante este processo é muito pequena. Como o objetivo do ensaio era somente avaliar a eficiência do processo em reduzir a carga de material particulado, os testes foram realizados em amostras do branco, preparadas com a água bruta e como o reagente combinado. As amostras foram submetidas a 2000 rotações por minutos durante 5 minutos de centrifugação.

#### 4.4.4 Modificações dos Procedimentos de Análise no Método LGB

Para complementar as otimizações realizadas no método, os procedimentos de análise foram reavaliados para verificar se haveria a necessidade de mantê-los nesta seqüência. As etapas de adição e remoção de alíquotas dos frascos possivelmente poderiam ser alteradas, uma vez que o reagente combinado já não continha a *Horseradish* Peroxidase, no qual necessitava de condições reacionais mais específicas para atuar de forma eficiente.

Neste contexto, foram criados cinco procedimentos distintos em relação as alíquotas adicionadas e removidas. Para estas otimizações foram utilizadas, inicialmente, soluções de dióxido de cloro com concentrações próximas ao ponto 3 da curva de calibração ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ ). Para efeitos de comparação, em todas as análises foi realizado simultaneamente o método LGB (Procedimento 1) e o procedimento modificado, e todas as amostras foram medidas com o mesmo tempo reacional, garantindo a veracidade dos resultados. Os cinco procedimentos são descritos a seguir.

##### 4.4.4.1 Procedimento 1: LGB

Este método foi utilizado como referência para efeito comparativo de resultados. Foi desenvolvido conforme os procedimentos do método EPA 327.0, porém utilizando o reagente combinado preparado somente com o corante Lissamina *Green B* (reagente LGB). A seguir as instruções são indicadas de forma resumida para uma melhor ilustração dos procedimentos que foram realizadas.

- Completar o frasco com a amostra;
- Remover 1 mL;
- Adicionar 1 mL da solução tampão de ácido cítrico/glicina;
- Tampar e misturar por inversão;
- Remover 1 mL da amostra tamponada;

- Adicionar 1 mL do reagente LGB;
- Tampar e misturar por inversão.

#### *4.4.4.2 Procedimento 2: Modificação da Ordem de Adição das Aliquotas*

A primeira modificação realizada foi em relação à ordem em que se adicionam os reagentes, uma vez que não é necessário um controle do meio reacional tão expressivo. Isso nos permite além de eliminar as duas etapas de remoção de alíquotas, diminuir os erros durante a análise. Assim determinou-se uma nova seqüência de etapas, descritas a seguir.

- Adicionar 1 mL de solução tampão de ácido cítrico/glicina diretamente no frasco;
- Adicionar 1 mL do reagente LGB;
- Completar o frasco com a amostra;
- Tampar e misturar por inversão.

#### *4.4.4.3 Procedimento 3: Novo Reagente LGB (1:1)*

No método 2 foram adicionados separadamente 1 mL do reagente LGB e da solução tampão. Este é um procedimento que pode ser modificado, preparado-se um novo reagente LGB no qual estes reagentes já estão misturados na proporção de 1:1 em que são adicionados na amostra. Desta forma ao invés de se adicionar 1 mL de cada reagente, foi adicionado 2 mL (com pipeta volumétrica) do novo reagente LGB (1:1). Isso também contribuiu para a redução dos erros inerentes ao processo, principalmente os relacionados com as pipetas, pois das 4 pipetas iniciais, neste procedimento só uma foi utilizada, e as etapas são descritas a seguir.

- Adicionar 2 mL (volumétrico) do novo reagente LGB (1:1) diretamente no frasco;
- Completar o frasco com a amostra;
- Tampar e misturar por inversão.

#### 4.4.4.4 Procedimento 4: Verificação da Ordem de Adição das Aliquotas – Reagente LGB (1:1)

Realizaram-se ensaios para verificar se o novo reagente combinado tem restrições quanto à ordem de adição das soluções. Assim, com este objetivo, o procedimento 4 foi realizado no qual a amostra é adicionada antes do reagente LGB (1:1), conforme está descrito a seguir.

- Completar o frasco com a amostra;
- Remover 2 mL (volumétrico);
- Adicionar 2 mL (volumétrico) do novo reagente LGB (1:1);
- Tampar e misturar por inversão.

#### 4.4.4.5 Procedimento 5: Adição Volumétrica dos Reagentes – Reagente LGB (1:1)

Foi verificado que nos frascos utilizados para a preparação das amostras podem possuir até 3 % de diferença de volume entre si. Observa-se que isto indica uma provável fonte de erro das análises. Portanto, outro fator otimizado foi a padronização dos volumes adicionados através do uso de pipetas volumétricas para a adição de amostra e reagentes. Desta forma pretende-se reduzir os erros relativos a variação de volumes e eliminar a dependência dos frascos, tornando possível que a análise seja realizada em qualquer frasco adequado com outros volumes de acordo com a necessidade dos ensaios. O procedimento é descrito a seguir.

- Adicionar 2 mL (volumétrico) do novo reagente LGB (1:1) diretamente no frasco;
- Adicionar 15 mL (volumétrico) da amostra;
- Tampar o frasco e misturar por inversão.

#### ***4.4.5 Estudo do Tempo de Reação do Reagente do Dióxido de Cloro***

De acordo com o método EPA 327.0, o tempo necessário para a estabilização da amostra estaria na faixa entre 20 e 40 minutos e o tempo máximo em que se pode analisar uma amostra depois de coletada é de 4 horas. Como as condições experimentais foram modificadas completamente tornou-se necessário realizar novos ensaios para determinar o tempo de reação entre o novo reagente LGB (1:1) e a amostra de  $\text{ClO}_2$ . Todos os ensaios foram realizados conforme o procedimento 5 LGB volumétrico, utilizando solução de  $\text{ClO}_2$  diluída 100 vezes em água para que a sua concentração estivesse próxima ao terceiro ponto da curva de calibração ( $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ ). Foram realizadas análises com o tempo de 1 a 240 minutos de reação, utilizando a curva de calibração LGB (curva LGB: de  $0,2$  a  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ ) para a quantificação dos resultados.

Considerando a elevada volatilidade das soluções de dióxido de cloro, foram realizados ensaios para a verificação de perdas de amostra por volatilização após a reação do dióxido de cloro com o reagente LGB (1:1). Para isso foi utilizada um cubeta de quartzo com tampa de vedação para substâncias voláteis e com caminho óptico de 1 cm. As amostras foram também analisadas conforme o procedimento do procedimento 5, com tempo de reação de 10 minutos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Adaptações dos Métodos de Referência para a Padronização das Soluções de Dióxido de Cloro

Foram realizados ensaios para a determinação das concentrações de dióxido de cloro com a técnica iodométrica modificada. A concentração da solução titulante tiosulfato de sódio teve sua concentração aumentada para 0,05 M para melhorar a reação com o dióxido de cloro e para aumentar a estabilidade desta solução. Além dessa, a solução indicadora de amido também foi modificada e sua concentração passou para 0,5 %, melhorando a visualização do ponto final da titulação. O procedimento de adicionar o iodeto de potássio em excesso diretamente nos frascos erlenmeyers da titulação contribuiu para a diminuição da perda por volatilização da amostra de dióxido de cloro. Com isso, quando se adicionar o dióxido de cloro, este começa a reagir imediatamente com o KI formando o íon triiodeto, que é mais estável, minimizando as perdas por volatilização tanto de dióxido de cloro, quanto de iodo formado. Em todas as amostras os valores do pH foram mantidos na faixa de 3,0 a 4,0, conforme recomenda o método. Através destes dados, verificou-se que a quantidade de ácido acético glacial adicionado (5 mL) estaria adequada as condições titulométricas. Adicionalmente, as modificações realizadas acarretaram em uma melhoria geral dos resultados entre as replicatas, e os erros analíticos em alguns ensaios, foram reduzidos de aproximadamente 1 % para menos de 0,1 %, indicando uma excelente reprodutibilidade.

Em relação à prova em branco recomendada pelo procedimento padrão, os resultados indicaram que não houve uma variação significativa em relação à presença de contaminações. Como esta etapa de realização desta prova em branco acarretava preparo de soluções de iodo que são muito instáveis, e necessitavam ser padronizadas diariamente, sendo por tanto de difícil manipulação, optou-se por não realizá-la nas análises de dióxido de cloro concentradas. Considerou-se que em termos de confiabilidade de resultados este fato não interferiria de forma expressiva.

Em função da dificuldade de determinar a concentração de dióxido de cloro através do método iodométrico, foi conduzido um estudo comparativo com outra técnica alternativa. O método espectrofotométrico apresenta como a maior vantagem ser uma técnica analítica instrumental rápida e sem a necessidade de se utilizar outros reagentes. Porém, para as soluções concentradas de  $\text{ClO}_2$  há necessidade de diluição devido às altas absorbâncias.

Em todos os ensaios realizados, a iodometria apresentou concentrações de dióxido de cloro superiores à espectrofotometria. Isso se deve, provavelmente, à baixa seletividade da titulação iodométrica em relação às espécies cloradas. Na faixa de pH em que foi realizada a titulação (de 3,0 a 4,0), não é possível distinguir entre o dióxido de cloro, clorito, clorato, cloreto e hipoclorito, e por este motivo a concentração calculada por este método é maior do que o valor real<sup>17</sup>. Já na espectrofotometria, o comprimento de onda de máxima absorção do dióxido de cloro, nenhuma outra espécie clorada absorve, o que confirma a seletividade do método, conforme indica a Figura 4 a seguir.

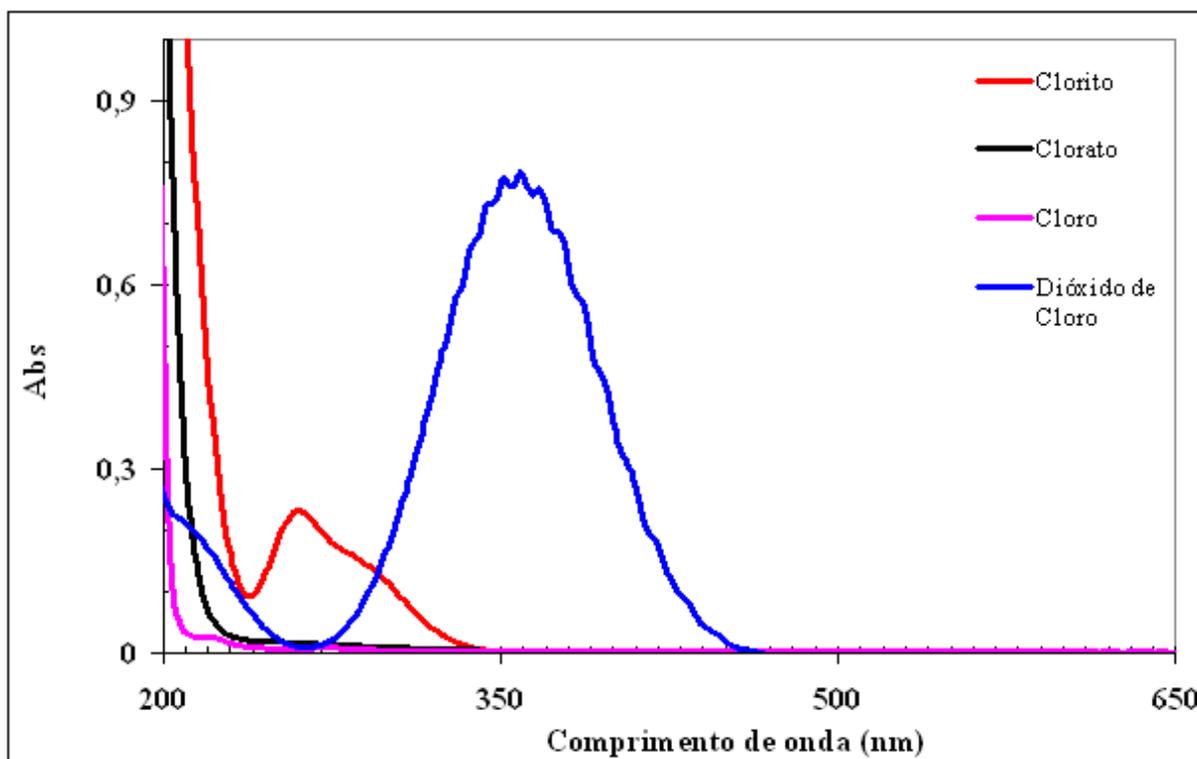


Figura 4 – Espectro das soluções de dióxido de cloro, clorito e clorato e cloro 42; 99,4; 996 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que os erros entre as técnicas analíticas foram relativamente baixos, sendo no máximo de 8,2 %. Adicionalmente, é possível visualizar que todos os resultados espectrofotométricos são menores que o iodométrico, indicando ser relacionado com a não seletividade do método iodométrico. A solução de dióxido de cloro 1 foi coletada na ETA A e tem matriz diferente das soluções 2 e 3, que foram coletadas na ETA B. Os resultados da solução 3 são referentes as três replicatas. Pode-se observar que há uma pequena variação, inferior a 1 % nos valores calculados pelo método iodométrico. A partir destes estudos realizados as soluções de dióxido de cloro foram quantificadas através do método espectrofotométrico.

Tabela 4 – Comparações entre os resultados das determinações de soluções concentradas de dióxido de cloro pelos métodos iodométricos e espectrofotométricos.

Solução ClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )		Diferença entre métodos (%)
	Iodometria <sup>a</sup>	Espectro <sup>b</sup>	
1	460,1	432,1	6,5
2	40,9	37,8	8,2
3	258,2	246,2	4,9
3	256,9	246,2	4,3
3	256,2	246,2	4,1

<sup>a</sup> Método Iodométrico

<sup>b</sup> Método Espectrofotométrico

Durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, o espectrofotômetro foi verificado periodicamente através do procedimento descrito anteriormente (item 4.1). Todos os resultados destes procedimentos estiveram dentro da faixa de valores aceitáveis, estipulados pela norma. Isso assegura a qualidade e a veracidade dos resultados obtidos em todas as análises espectrofotométricas aplicadas.

## 5.2 Implantação do Método EPA 327.0

A Figura 5 apresenta dois espectros característicos, um do corante Lissamina *Green B* na forma de reagente combinado LGB/HRP do branco (item 4.3.1). O outro espectro é o da solução tampão ácido cítrico/glicina que é utilizado em todas as análises deste método. Assim, pode-se observar que não há interferência na banda de absorção da LGB referente a solução tampão de ácido cítrico/glicina. Neste pH (6,0 a 6,2), o pico máximo de absorção na região do visível do reagente combinado é em  $636 \pm 1$  nm. Para as análises das soluções pelo método EPA 327.0, foi utilizado como branco para o método espectrofotométrico a solução tampão de ácido cítrico/glicina na diluição em que estão as amostras (15 vezes).

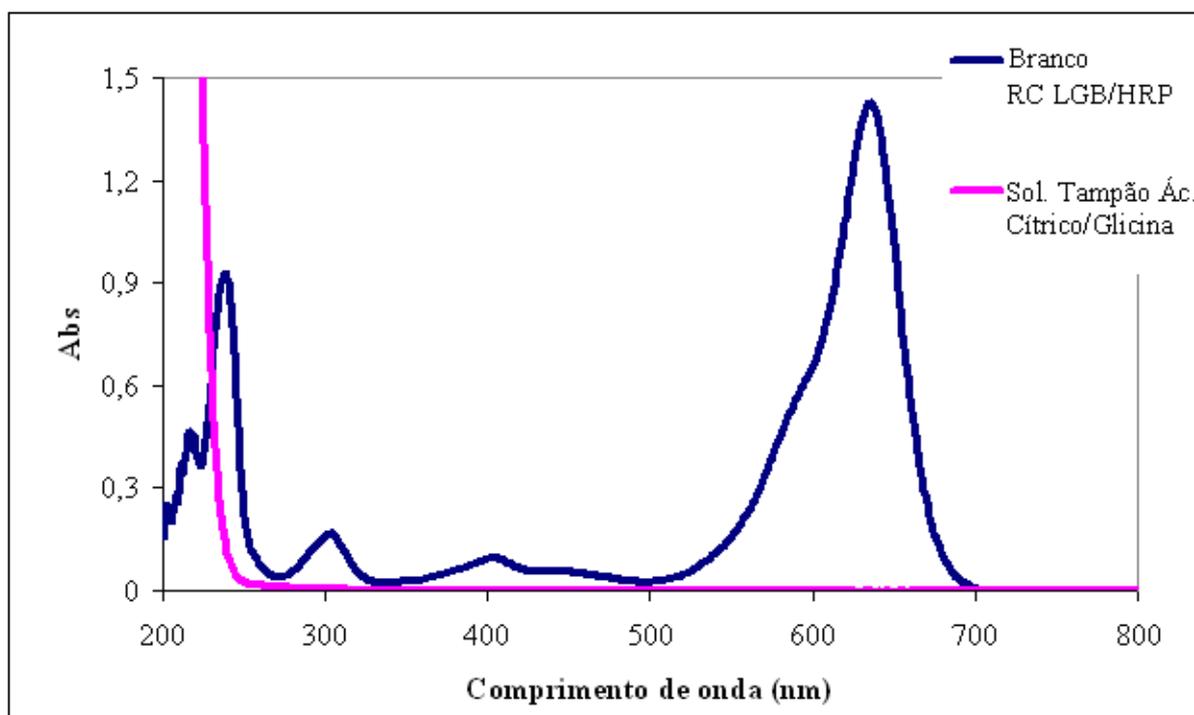


Figura 5 – Espectros da solução reagente combinado RC LGB/HRP como branco e da solução tampão ácido cítrico/glicina.

### 5.2.1 Curva de Calibração do Método EPA 327.0

Para os procedimentos descritos na metodologia obteve-se a seguinte curva de calibração para o método EPA 327.0, para o comprimento de onda de 636 nm, indicado na Figura 6.

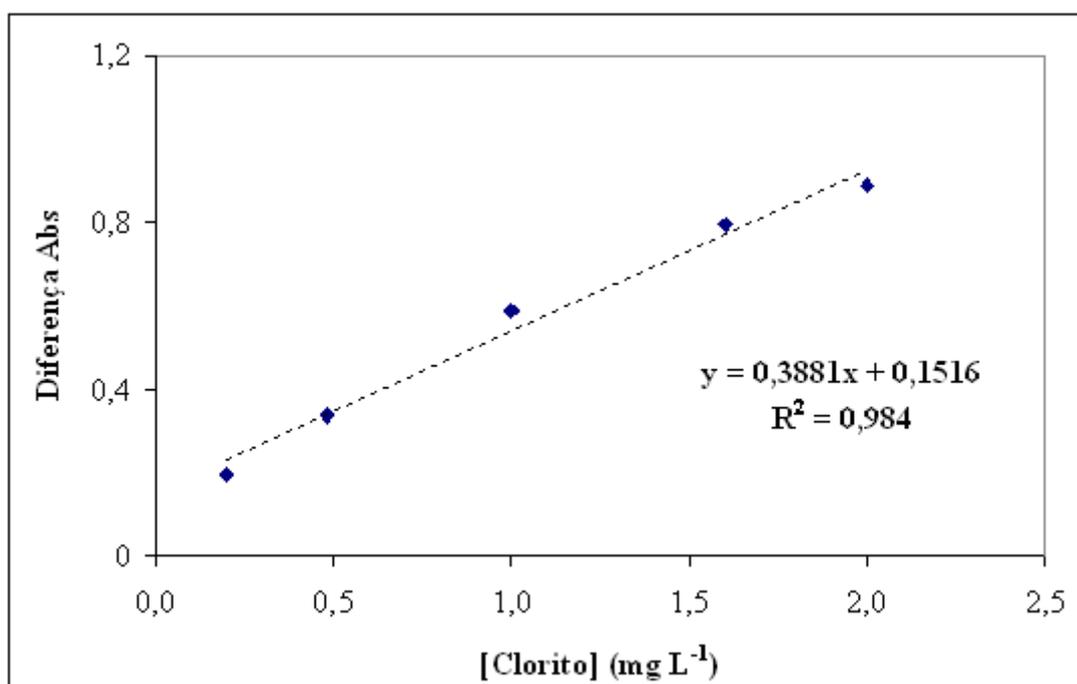


Figura 6 – Curva de Calibração do Método EPA 327.0. Concentração de Clorito nos pontos: P1 = 0,20; P2 = 0,48; P3 = 1,0; P4 = 1,6 e P5 = 2,0 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Como procedimento de verificação da qualidade da curva, cada ponto teve suas concentrações recalculadas a partir da regressão linear da curva de trabalho. Como variação aceitável considera-se que os desvios devem estar na faixa entre 70 e 130 % da sua concentração original, exceto o ponto 1 que pode estar entre 50 e 150 %<sup>3</sup>. Assim, obteve-se a curva de trabalho plotando-se a concentração de clorito *versus* a diferença de absorvância entre o branco e a amostra ( $y = 2,5354x - 0,3675$ ;  $R^2 = 0,984$ ). A Tabela 5 mostra as diferenças percentuais obtidos para os pontos da curva de calibração do método LGB/HRP e todos os dados estão de acordo com o proposto pelo método.

Tabela 5 – Desvios padrões das concentrações nominal e experimental de clorito dos pontos da curva de calibração do método EPA 327.0.

Pontos da curva de calibração	[Clorito] (mg L <sup>-1</sup> )		Diferença (%)
	Nominal	Experimental	
<b>P1</b>	0,20	0,13	67
<b>P2</b>	0,48	0,48	101
<b>P3</b>	1,00	1,13	112
<b>P4</b>	1,60	1,65	103
<b>P5</b>	2,00	1,89	94

Através dos dados da Tabela 5 observa-se que todos os pontos estão dentro da faixa indicada pelo método EPA 327.0. Adicionalmente, é possível ver que o ponto P1 é o que apresenta a maior percentagem de desvio em relação os valores teóricos das soluções de clorito. Considerando que o método EPA 327.0 indica o valor de 0,25 mg L<sup>-1</sup> como o limite de detecção, o P1 está abaixo do limite de detecção já que este poderia ter uma variação de 50 a 150 %, ou seja, pode variar aproximadamente de 0,13 a 0,38 mg L<sup>-1</sup> clorito.

Considerando a Portaria<sup>2</sup> n° 518, que determina o valor máximo de tolerância para o clorito de 0,20 mg L<sup>-1</sup> em águas potáveis, o método EPA 327.0 não seria sensível e preciso o suficiente para detectar esses níveis. Portanto, a principal aplicação deste método, que seria a determinação de dióxido de cloro e de clorito em águas finais de tratamento de água estaria prejudicada pelo elevado limite de detecção deste método.

Com o objetivo de reproduzir os dados da primeira curva de calibração (Figura 6), foi construída uma segunda curva calibração, que demonstrou ser reprodutíveis em relação às concentrações de clorito. Para estes ensaios, obteve-se a seguinte equação:  $y = 2,2884x - 0,1202$  e o coeficiente de linearidade  $R^2 = 0,9857$ , o que demonstra que o método apresenta boa reprodutibilidade de resultados. Cabe salientar que para fins de cálculos dos resultados obtidos neste método, utilizou-se a curva 1 LGB/HRP (Figura 6).

### 5.2.2 Análise de Amostras Reais pelo Método EPA 327.0

Construída a curva de calibração inicial, realizaram-se duas coletas de amostra nas estações de tratamento de água da cidade. A primeira foi realizada na ETA A no qual gera dióxido de cloro através da reação do gás cloro e da solução de clorito de sódio. O doseamento da solução de  $\text{ClO}_2$  ocorre no ponto de aplicação antes do decantador. Nestas amostras há uma quantidade significativa de cloro livre devido ao gás cloro que é utilizado no processo de geração. Os resultados são apresentados na Tabela 6. Para todas as análises, não foi verificada a presença de dióxido de cloro em concentrações maiores que  $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ . Este resultado provavelmente se deve as características da água coletada, já que este é um reservatório de água de barragem, e possui grande quantidade de matéria orgânica que consome todo o  $\text{ClO}_2$  quase instantaneamente.

Já para as análises de clorito, as amostras A2 (água bruta com  $\text{ClO}_2$ ) e A4 (água filtrada), apresentaram concentrações significativas deste analito. Estas amostras também foram analisadas por cromatografia iônica e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises de dióxido de cloro e clorito pelos métodos EPA 327.0 e cromatografia iônica (C.I.) na Estação de Tratamento de Água A.

Amostras	[Clorito] ( $\text{mg L}^{-1}$ )		Diferença entre métodos (%)	[ $\text{ClO}_2$ ] ( $\text{mg L}^{-1}$ )
	LGB/HRP	C.I.		LGB/HRP
A2 (água bruta com $\text{ClO}_2$ )	0,44	0,68	64,7	<LQ
A4 (água filtrada)	0,14	0,43	31,5	<LQ
A5 (água tratada)	<LQ	<LQ	n.a	<LQ

LQ = limite de quantificação; n.a = não analisado

Através da análise dos resultados da tabela, pode-se observar uma grande diferença nos valores de concentração de clorito entre os métodos EPA 327.0 LGB/HRP e a cromatografia iônica. Estas diferenças se devem principalmente ao limite de quantificação dos métodos, uma vez que para cromatografia iônica o LQ é muito menor para este analito, permitindo quantificar com mais confiabilidade valores de baixas de concentrações de clorito. Portanto, o método EPA 327.0 LGB/HRP não se apresenta adequado para análise de clorito

durante o processo de tratamento de água, nas condições destas estações de tratamento de água.

Cabe salientar que os resultados desta análise pelo método EPA 327.0 LGB/HRP podem apresentar erros referentes ao tipo de matriz das amostras. O fato da amostra conter grande quantidade de cloro livre, revela que a adição da glicina contida nos reagentes pode não estar em quantidade suficiente para eliminar totalmente a interferência. Outro fator de considerável relevância é que todas as amostras coletadas durante o processo de tratamento de água, exceto após o processo de filtração, apresentavam quantidade significativas de materiais particulados em suspensão. Este tipo de material pode absorver ou refletir parte da radiação emitida pela fonte do espectrofotômetro aumentando a absorbância da amostra, gerando erros nos resultados desta análise.

A segunda coleta foi realizada na ETA B, que gera o dióxido de cloro pela reação da solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e da solução de clorato de sódio. Nesta ETA o  $\text{ClO}_2$  é dosado no início do bombeamento, logo após a água ser retirada da fonte de captação, tendo um maior tempo de contato até a chegada na estação. Cabe salientar, que neste processo de produção o dióxido de cloro não apresenta grandes quantidades de cloro livre, uma vez que não utiliza gás cloro como reagente para a produção. Porém, pequenas quantidades são encontradas devido ao fato de se utilizar água potável para diluir a solução de dióxido de cloro já na concentração adequada para a aplicação na estação de tratamento de água.

Não foram encontrados valores significativos de dióxido de cloro em nenhum ponto de coleta desta estação de tratamento, assim como na outra ETA. Os resultados relativos às análises de clorito não puderam ser comparados com a cromatografia iônica, devido a problemas técnicos no dia em que foi realizada a coleta. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados das análises de dióxido de cloro e de clorito pelo método EPA 327.0 na Estação de Tratamento de Água B.

Amostras	LGB/HRP (mg L <sup>-1</sup> )	
	[Clorito]	[ClO <sub>2</sub> ]
B2 (Aplicação do ClO <sub>2</sub> )	0,51	<LQ
B3 (Decantação)	0,37	<LQ
B4 (Filtração)	0,26	<LQ
B5 (Água Tratada)	<LQ	<LQ

LQ = abaixo do limite de quantificação

Os resultados das concentrações de clorito nos pontos de coleta foram coerentes, pois os valores mais elevados foram verificados no início do tratamento de água (B2) e foram diminuindo ao longo da ETA. Cabe salientar que estes resultados também podem conter erros relativos ao tipo de matriz destas amostras, mas provavelmente não mais referente à presença de cloro livre em excesso, devido às características da ETA. A dificuldade maior é referente à presença de material particulado em suspensão em quantidades significativas em alguns pontos de coleta da estação de tratamento de água. Assim como na outra coleta, os resultados também podem ser alterados devido a este tipo de interferência, por ser um método espectrofotométrico.

Quanto ao monitoramento dos demais íons orgânicos e inorgânicos por cromatografia iônica, os resultados indicaram que todos os valores de ambas as coletas estiveram dentro dos limites máximos de tolerância estipulados pela legislação brasileira. O cromatograma típico de uma água coletada na ETA B encontra-se no anexo A.

Para as análises físico-químicas, todos resultados obtidos tiveram valores dentro da faixa esperada. Cabe salientar que para a realização destas análises foi necessário realizar uma filtração prévia nas amostras de água bruta. Isso se deve ao fato das análises de matéria orgânica por UV, cor e turbidez sofrerem interferência referente à presença de material particulado em suspensão. A Tabela 8 apresenta alguns dados destas análises que exemplificam o comportamento encontrado em todas as amostras analisadas. Assim, foram mostrados somente os dados da água bruta sem e com adição de dióxido de cloro 1 mg L<sup>-1</sup> após aproximadamente 30 minutos de tempo de reação.

Tabela 8 – Resultados das análises dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água bruta com e sem a adição de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ClO}_2$ , com tempo de reação de 30 minutos.

AMOSTRA	MO (254 nm)	pH	Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Cor ( $\text{mg Pt L}^{-1}$ )	Turbidez (UT)
Água Bruta filtrada	0,59	6,8	76	138	32
Água Bruta filtrada com $\text{ClO}_2$ (B4)	0,57	6,6	82	138	32

### 5.2.3 Análise de $\text{ClO}_2$ em Soluções Concentradas de Clorito

Os resultados indicaram que há uma pequena quantidade de dióxido de cloro presente nessas soluções, podendo ser de aproximadamente de 2,5 a 4,3 % em soluções padrão comerciais de clorito  $994 \pm 6 \text{ mg L}^{-1}$  em água. Considerando estes resultados, pode-se afirmar que este método pode ser utilizado para a determinação do dióxido de cloro presente como contaminantes de soluções de clorito concentradas. Destaca-se que nenhum outro método analítico é capaz de quantificar estes contaminantes de forma precisa e rápida.

### 5.3 Otimização do Método – Método LGB

Considerando que a aplicação principal do método foi modificada para a determinação de soluções concentradas de dióxido de cloro, algumas condições iniciais foram alteradas. A primeira modificação realizada foi à preparação do reagente combinado. Como não seria mais realizada análise de clorito, a utilização da *Horseradish* peroxidase tornou-se desnecessária. Assim o reagente combinado foi preparado somente com a Lissamina *Green B*. Os espectros dos dois reagentes combinados, o antigo RC LGB/HRP e o novo RC LGB foram comparados para verificar se houve alguma mudança no comportamento destas soluções. Foi verificado que ambos os reagentes apresentam os mesmos pontos de absorção característicos, e, portanto, a ausência da *Horseradish* peroxidase não alterou o espectro característico.

A Figura 7 mostra o espectro do reagente combinado LGB (RC LGB) nos cinco pontos da curva de calibração além do branco. Através do espectro é possível visualizar os três comprimentos de onda selecionados para as análises. A utilização destes auxiliam a elucidar o comportamento deste novo reagente combinado RC LGB. Também possibilitam a utilização de amostras com concentrações maiores, no qual, se fosse mantido somente a análise em 636 nm, poderia ultrapassar o valor máximo de absorvância recomendado de 1,5 (faixa de linearidade). Assim, caso alguma análise apresente valores de absorvância levemente superiores a este valor, pode-se utilizar qualquer um destes outros dois comprimentos de onda, para a realização dos cálculos de determinação de concentrações de dióxido de cloro, evitando que se perca algum resultado de amostras analisadas.

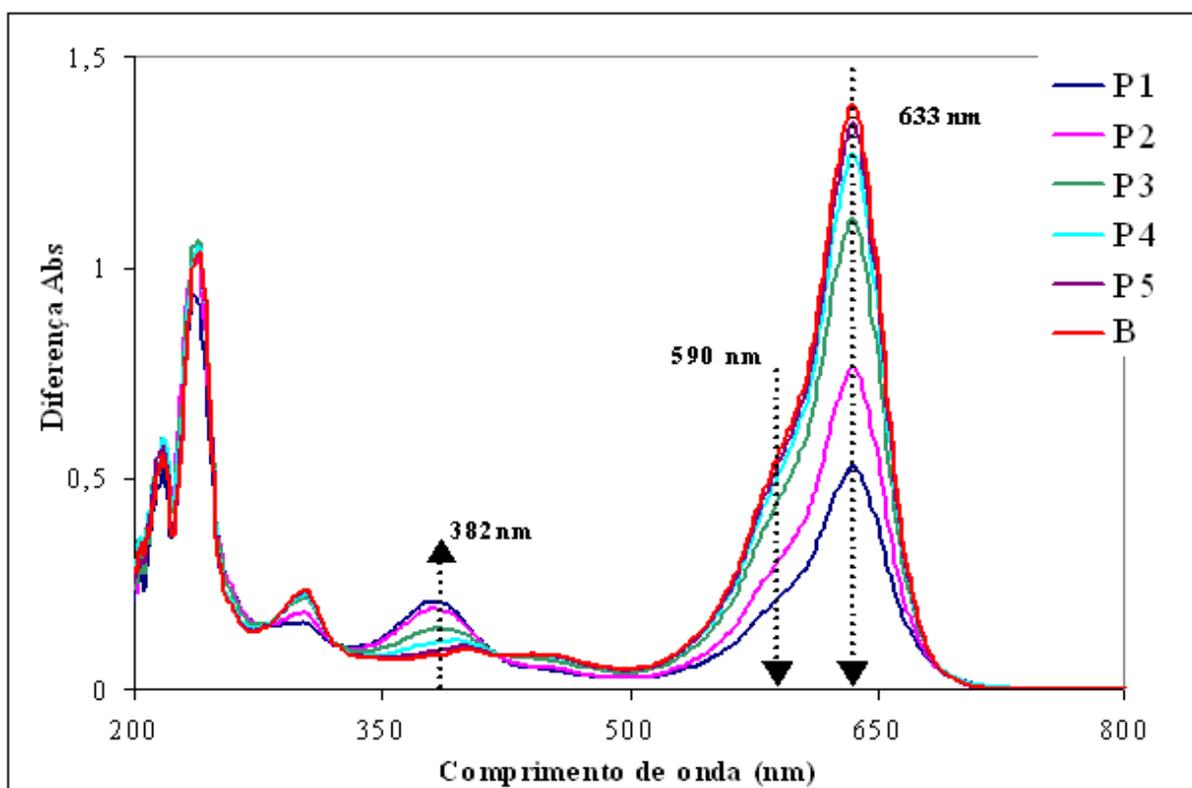


Figura 7 – Espectros do reagente combinado RC LGB com diferentes concentrações de dióxido de cloro nos pontos da curva de calibração. Legenda P1 = 0,23; P2 = 0,47; P3 = 0,93; P4 = 1,86; P5 = 2,33  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{ClO}_2$ ; B = branco.

### 5.3.1 Curva de Calibração com o Reagente LGB

Utilizando o reagente LGB, e seguindo os procedimentos descritos anteriormente (item 4.4.2), obteve-se a seguinte curva de calibração, nos três comprimentos de onda que foram selecionados (636, 590 e 382 nm) indicados na Figura 8 a seguir. A solução de dióxido de cloro ( $232 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi diluída de 100 a 1000 vezes para a obtenção dos cinco pontos de construção desta curva de calibração.

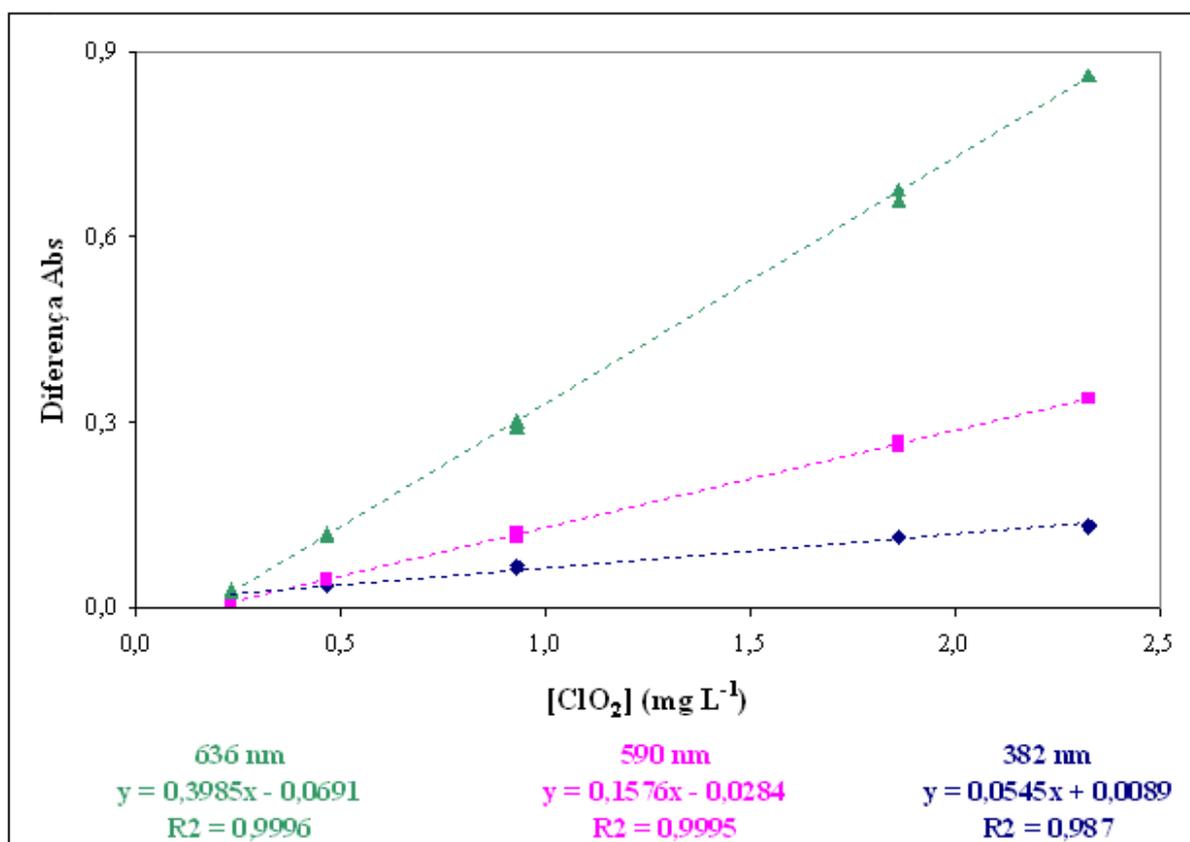


Figura 8 – Curva de Calibração LGB com os três comprimentos de onda selecionados (636, 590 e 382 nm), construída com o reagente combinado RC LGB. Concentração de dióxido de cloro nos pontos de calibração: P1 = 0,23; P2 = 0,47; P3 = 0,93; P4 = 1,86 e P5 = 2,33  $\text{mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ .

Pode-se observar que em qualquer um dos três comprimentos de onda selecionados a linearidade ( $R^2$ ) foi superior a curva de calibração construída com o reagente combinado LGB/HRP (item 5.2.1). Através da análise das curvas, também é possível visualizar que os picos selecionados para os cálculos das análises mantêm a proporcionalidade entre si, sendo,

portanto, possível determinar as concentrações das soluções de dióxido de cloro com qualquer um dos três comprimentos de onda de estudo.

O reagente LGB 10+, preparado com concentração dez vezes maior do que o reagente LGB anterior (item 4.4.1), também foi construída uma nova curva de calibração. Isso permitiu analisar soluções concentradas de dióxido de cloro sem ter a necessidade de se diluir muitas vezes, uma vez que a faixa da curva de calibração com o reagente LGB 10+ foi de aproximadamente 10 a 31 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>. Adicionalmente, para que se pudesse construir esta curva de calibração foi necessário utilizar uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, dez vezes menor do que a utilizada em todos os outros testes. A solução concentrada de dióxido de cloro (246 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>) foi diluída de 8 a 25 vezes. O fator de diluição foi muito menor do que a curva de calibração construída anteriormente com o outro reagente combinado. A curva de calibração obtida com o reagente LGB 10+ está indicada na figura 9.

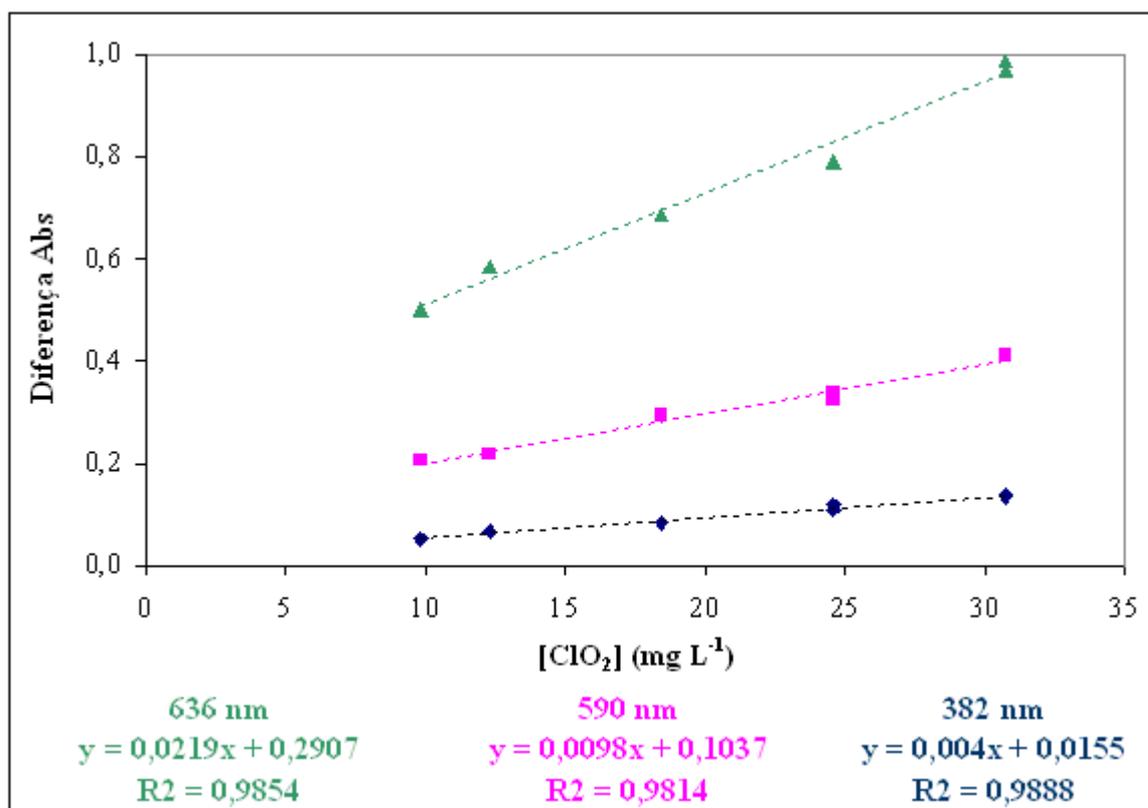


Figura 9 – Curva de Calibração LGB 10+ com os três comprimentos de onda selecionados, 636; 590 e 382 nm; construída com o reagente combinado RC LGB 10+. Concentração de dióxido de cloro nos pontos de calibração: P1 = 9,84; P2 = 12,30; P3 = 18,45; P4 = 24,60 e P5 = 30,75 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>.

Novamente se observa através da análise das curvas de calibração da figura 10 que os três comprimentos de onda selecionados para o estudo, mantêm a proporcionalidade entre si, confirmando o resultado obtido também na outra curva de calibração. Adicionalmente, a linearidade ( $R^2$ ) foi muito semelhante em todas as curvas deste reagente combinado LGB e a linearidade superior obtida na curva de calibração método EPA 327.0.

Foram realizados testes para verificar a eficiência do reagente LGB 10+ em determinar as concentrações de soluções de dióxido de cloro. As amostras de  $\text{ClO}_2$  foram diluídas em água ultrapura, entre 5 e 20 vezes, e foram analisadas utilizando uma cubeta de quartzo com 0,1 cm de caminho óptico, seguindo o mesmo procedimento já descrito anteriormente. Os resultados indicaram que o reagente LGB 10+ é adequado à quantificação das soluções concentradas de dióxido de cloro, apresentando erros percentuais em média de 10 %. Esses dados permitem concluir que é possível modificar a concentração do reagente LGB de acordo com a faixa de concentração das soluções de dióxido de cloro a serem analisadas, diminuindo os erros relativos ao fator diluição.

### **5.3.2 *Análise de Amostras Reais***

Assim como nas coletas realizadas para a análise de amostras reais pelo método EPA 327.0, também foram realizadas coletas nas duas estações de tratamento de água para testar a eficiência deste reagente LGB em determinar concentrações de dióxido de cloro residual. As coletas foram realizadas nos mesmos locais anteriores que são: água bruta com  $\text{ClO}_2$ , água decantada, água filtrada e água tratada. Também foram mantidos os mesmos procedimentos descritos nos itens (4.4.3). Para fins de cálculos utilizou-se a curva de calibração LGB (curva LGB: 0,2 a 2,2  $\text{mg L}^{-1} \text{ClO}_2$ ). Cabe salientar que o dióxido de cloro quando é aplicado no início do tratamento de água é rapidamente consumido pela matéria orgânica da água bruta, tendo a sua concentração rapidamente reduzida a nível muito baixo ou nulo.

Os resultados indicam que o método LGB utilizado para a determinação de concentrações de dióxido de cloro residual durante o tratamento de água, é pouco eficiente.

Os valores foram inferiores ao primeiro ponto da curva de calibração ( $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ ), e, portanto se pressupõem que tenha erros significativos. Adicionalmente, os problemas relacionados com o efeito matriz, permanecem, devido às características da água e dos locais em que foram coletadas.

Também foram realizados ensaios para se comprovar o que o reagente combinado RC LGB seria eficaz para a determinação de soluções concentradas de dióxido de cloro. Sendo assim, foram coletas soluções de dióxido de cloro na estação de tratamento de água B, em diversos dias e condições ambientais e, portanto, com concentrações iniciais diferentes. Estas amostras foram analisadas utilizando-se o reagente LGB, e para fins de cálculos utilizou-se a curva LGB (curva LGB:  $0,2$  a  $2,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ ). Como técnica de referência utilizou-se a espectrofotometria conforme procedimentos descritos no item 4.2.1.2, e os resultados são indicados na tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Comparação das Análises de soluções concentradas de dióxido de cloro pelos métodos espectrofotométrico e LGB.

Solução de $\text{ClO}_2$	Data Análise	Dias após coleta	$[\text{ClO}_2] (\text{mg L}^{-1})$		Diferença entre Métodos (%)
			Espectro*	LGB	
1	14/jul/06	0	37	30	18,9
	7/ago/06	24	32	36	-12,5
	20/set/06	68	24	23	4,2
	21/set/06	69	24	23	4,2
2	22/ago/06	0	264	282	-6,8
	18/set/06	27	225	228	-1,3
	19/set/06	28	225	222	1,3
	24/nov/06	94	164	168	-2,4

\* Método Espectrofotométrico

Pode-se observar através dos dados contido na Tabela 9 que os resultados apresentaram erros relativamente baixos, sendo a maioria inferior a 7 %. Cabe salientar que as soluções 1 e 2 correspondem a duas soluções distintas da mesma ETA analisadas no dia 0, ou seja, no dia em que foram coletas, e as demais datas indicam as outras vezes em que estas mesmas soluções foram re-analisadas, conforme o indicado na Tabela 9. A variação das

diferenças entre as técnicas foi menores na amostra 1. Esses resultados podem indicar que os erros dos métodos são inferiores em soluções de dióxido de cloro mais concentradas. Porém, deve-se considerar a possibilidade de que na segunda amostra já havia um maior domínio da técnica, gerando menos erros.

Através desses dados também é possível verificar a velocidade com que as soluções concentradas de dióxido de cloro se degradam. Na Figura 10 são mostradas as razões entre a concentração de dióxido de cloro sobre o valor inicial das amostras 1, se considerarmos a valor de 37 a 24 mg L<sup>-1</sup> no primeiro e no último dia de análise realizada, sendo que o período de tempo se refere à aproximadamente dois meses. Para a amostra 2 os valores foram de 264 a 164 mg L<sup>-1</sup>, também para o primeiro ao último dia em que foram realizadas análises, para um período de aproximadamente três meses.

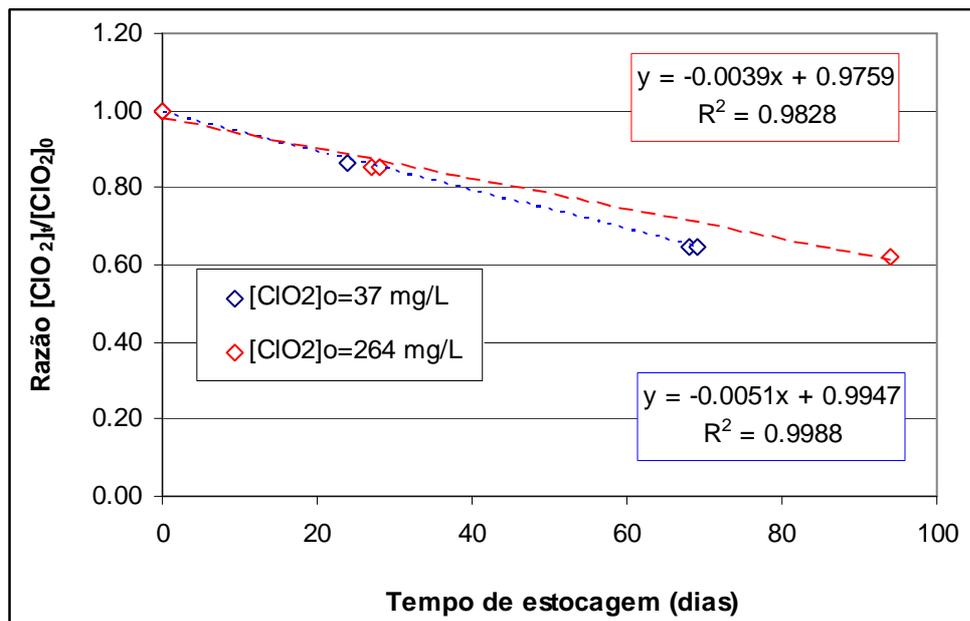


Figura 10 – Variação da razão entre a concentração de dióxido de cloro num tempo t e a concentração inicial das soluções 1 e 2.

### 5.3.2.1 Determinação da Demanda de $\text{ClO}_2$

Os resultados preliminares das análises de demanda de dióxido de cloro requerida pela água bruta inicialmente não foram eficientes. Os valores foram muito abaixo do último ponto da curva de calibração ( $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ ). A análise provavelmente apresentou erros devido a grande quantidade de material particulado em suspensão na amostra de água bruta. Esses materiais particulados absorvem a radiação emitida pela fonte de radiação do espectrofotômetro, diminuindo a absorbância a praticamente zero. Adicionalmente as amostras não são representativas, uma vez que podem apresentar variações na quantidade deste material.

Uma das maiores dificuldades de se realizar este tipo de análise através do método espectrofotométrico em águas brutas é devido à presença destes materiais particulados em suspensão. Adicionalmente, outra grande dificuldade com dióxido de cloro, é que este é volátil, não permitindo um tempo muito longo de manipulação. Assim, com o objetivo de se obter um valor estimado da demanda de dióxido de cloro e diminuir ou eliminar as interferências por partículas em suspensão, as amostras de água brutas foram coletadas e posteriormente filtradas com membrana de fibra de vidro, conforme o método padrão<sup>16</sup>. Após serem filtradas, as amostras foram analisadas de acordo com mesmo procedimento do método LGB. Também foram caracterizadas segundo parâmetros físico-químicos como pH, cor, turbidez, condutividade e matéria orgânica (MO) por espectrofotometria ultravioleta<sup>16</sup>, com o objetivo de garantir que as características da água bruta permaneceriam semelhantes antes e após ser filtrada. A Tabela 10 a seguir mostra os resultados do método LGB obtidos neste teste.

Tabela 10 – Resultado das análises de demanda de dióxido de cloro requerida pela água bruta filtradas com membrana de fibra de vidro.

<b>Amostra</b>	<b>[ClO<sub>2</sub>] inicial (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de reação (min)</b>	<b>[ClO<sub>2</sub>] residual (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Água Bruta Guaíba Filtrada	1,0	15	0,20
		30	<LQ
	1,5	5	<LQ
		15	<LQ
		30	<LQ
	2,0	5	0,61
		15	0,58
		60	<LQ

LQ = abaixo do limite de quantificação; 0,2 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>

Através da análise dos dados pode-se verificar que a dosagem de 1 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub> foi praticamente toda consumida nos primeiros 15 minutos de reação, e em 30 minutos já estava em concentrações muito baixas para serem quantificadas com precisão adequada. Já os resultados referentes às dosagens de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub> todos os valores foram abaixo do último ponto da curva de calibração do método LGB. Para a última dosagem, 2 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>, os valores foram mais expressivos, além de ficarem praticamente constantes nos primeiros 15 minutos, indicando ser a concentração de dióxido de cloro residual.

Pode-se, então, estimar que o valor da demanda de dióxido de cloro requerida pela água bruta da captação da estação de tratamento de água está na ordem de 2,0 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>. Verificou-se também, através dos resultados das caracterizações físico-químicas, que não houve alterações significativas de pH, cor, turbidez, condutividade após o processo de filtração com a membrana de vidro. Adicionalmente, a quantidade de matéria orgânica analisada por ultravioleta também não sofreu alterações com o processo de remoção das partículas em suspensão por filtração. Isso se deve ao tipo de matéria orgânica que é analisada por esta técnica espectrofotométrica, que se refere à MO que está dissolvida, promovendo a cor real nas águas brutas. Assim, verifica-se que o método LGB pode ser aplicado a amostras de água bruta desde que seja realizado algum artifício para eliminar a interferência das partículas sólidas em suspensão. A filtração indicou ser efetiva para ser aplicado nas amostras.

Porém, que este processo de filtração pode remover o dióxido de cloro, e por isso deve ser realizado antes de adicioná-lo.

Nos testes referentes à verificação da redução da carga de material particulado pelo processo de centrifugação as amostras de branco foram submetidas a 2000 rotações por minuto durante 5 minutos. Observou-se uma redução da absorvância de até 7,2 % nas amostras após estas passarem pela centrifugação. Esses resultados indicaram que este processo pode auxiliar na redução dos sólidos em suspensão presentes em amostras sem causar interferências no método.

### **5.3.3 Modificações dos Procedimentos de Análise**

Os resultados obtidos nos teste anteriores comprovaram que o reagente combinado LGB atende adequadamente as determinações de concentrações de soluções de dióxido de cloro. Os dados indicam que as análises de dióxido de cloro não foram afetadas pela retirada da *Horseradish* peroxidase da composição do reagente combinado, e inclusive os resultados se aproximaram mais dos valores reais de concentração, indicando haver uma diminuição dos erros e uma melhor reprodutibilidade do método. No entanto, a utilização deste método ainda requer diversas etapas de adição e remoção de alíquotas de reagente, e isso também pode acarretar um somatório de erros, além de dificultar o desenvolvimento da técnica. Como o objetivo de otimizar este método é poder deixá-lo mais eficiente para determinar as concentrações de soluções de dióxido de cloro, além de torná-lo mais rápido e de fácil manuseio, se realizaram ensaios para poder elucidar um procedimento mais adequado as novas necessidades requeridas.

Para os de cálculos destes ensaios foi utilizada a faixa de concentração da curva LGB (curva LGB: 0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub>). Todas as soluções de dióxido de cloro a serem analisadas foram diluídas 100 vezes em água ultrapura para que estivessem próximas ao ponto 3 da curva de calibração (1 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub>). Como teste padrão para comparação dos resultados, se realizou um teste com o procedimento 1. Cabe salientar que todas as soluções de dióxido

de cloro que foram analisadas foram quantificadas também por espectrofotometria, simultaneamente com os demais testes para garantir a confiabilidade dos resultados. Para padronizar as análises, foram realizadas leituras nos tempo de reação de 20 (R1) e 40 (R2) minutos. Porém, os resultados destes ensaios que foram apresentados mostram somente os dados referentes à replicata 1 (20 minutos), pois todos os valores foram muito semelhantes entre os dois tempos de análise. A Tabela 11 a seguir mostra de forma resumida os procedimentos dos e métodos otimizados que foram descritos no item 4.4.4 anteriormente.

**PROCEDIMENTOS**

1	2	3	4	5
<b>LGB</b>	<b>Modificação da ordem de adição dos reagentes</b>	<b>Novo reagente combinado RC LGB (1:1)</b>	<b>Verificação da ordem de adição das alíquotas – RC LGB (1:1)</b>	<b>Adição Volumétrica dos reagentes – RC LGB (1:1)</b>
<p>* Completar o frasco com a amostra;</p> <p>* Remover 1 mL;</p> <p>* Adicionar 1 mL da solução tampão;</p> <p>* Tampar e misturar por inversão;</p> <p>* Remover 1 mL da amostra tamponada;</p> <p>* Adicionar 1 mL do RC LGB.</p>	<p>* Adicionar 1 mL de solução tampão;</p> <p>* Adicionar 1 mL do RC LGB;</p> <p>* Completar o frasco com a amostra;</p>	<p>* Adicionar 2 mL (volumétrico) do RC LGB (1:1);</p> <p>* Completar o frasco com a amostra;</p>	<p>* Completar o frasco com a amostra;</p> <p>* Remover 2 mL (volumétrico);</p> <p>* Adicionar 2 mL (volumétrico) do RC LGB (1:1);</p>	<p>* Adicionar 2 mL (volumétrico) do RC LGB (1:1);</p> <p>* Adicionar 15 mL (volumétrico) da amostra;</p>

Inicialmente foi avaliada a influência da ordem de adição dos reagentes durante a análise de  $\text{ClO}_2$ . Segundo o método EPA 327.0, os reagentes são adicionados na seguinte ordem (tabela 11): 1º) Amostra, 2º) Solução Tampão de Ácido Cítrico/Glicina e 3º) Reagente Combinado RC LGB/HRP. Essa ordem era necessária principalmente pela presença da enzima (*Horseradish* peroxidase, HRP) que necessita de um meio reacional controlado, ou seja, com o pH adequado para que ocorresse a reação. Como a HRP foi removida da composição do reagente combinado, sendo este preparado somente com o corante Lissamina *Green B*, já não é mais necessário manter essa ordem de adição dos reagentes. Neste contexto, as próximas otimizações realizadas foram em relação à ordem de adição dos reagentes.

O procedimento 2 modificou a ordem de adição destes reagentes. Assim, adicionam-se primeiramente os reagentes, solução tampão de ácido cítrico/glicina e o RC LGB e após, o frasco é completado com amostra. Através da análise dos resultados contidos na Tabela 12, pode-se observar que, em comparação ao procedimento 1 padrão a diferença entre os métodos ainda é bastante expressiva, no qual os desvios foram de até 10 % entre os métodos padrão e o alternativo. Porém o último resultado já se mostrou mais adequado, indicando ser possível diminuir os erros deste método.

Tabela 12 – Dados comparativos das análises de quantificação das soluções de dióxido de cloro entre o procedimento 1 e os procedimentos alternativos otimizados (2, 3 e 5).

Métodos	[ClO <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )		Diferença entre métodos (%)
	Padrão	Alternativo	
<b>2 – Modificação da ordem de adição dos reagentes</b>			
	184	201	9,2
	185	205	10,8
	169	171	1,1
<b>3 – Novo reagente combinado RC LGB (1:1)</b>			
	182	181	-0,7
	169	178	5,5
<b>5 – Adição Volumétrica dos reagentes – RC LGB (1:1)</b>			
	169	170	0,4
	168	167	-0,2
	169	164	-3,2

Esses dados iniciais do procedimento 2 indicam que não há a necessidade de se manter a seqüência de adição e remoção de alíquotas proposta pelo método EPA 327.0, eliminado-se duas etapas de remoção de alíquotas que dificultavam o desenvolvimento desta técnica. No entanto os erros se mantiveram na ordem de 10 % e a reprodutibilidade ainda não está adequada. Para melhorar o desempenho optou-se por prepara um novo reagente LGB. Este estaria preparado já na concentração em que é adicionado na amostra, ou seja, preparado através da adição de 1 mL do reagente LGB acrescido de 1 mL da solução tampão de ácido cítrico/glicina, na proporção de 1:1. Assim, o novo reagente foi chamado de reagente LGB (1:1), e foram criados os procedimentos 3, 4 e 5. O volume adicionado da alíquota passou a ser 2 mL adicionados volumetricamente para manter a mesma proporção do método original.

No procedimento 3, primeiro se adiciona o reagente LGB (1:1) e após o frasco é completado com a amostra e para verificar a necessidade de se manter a ordem de adição dos reagentes, o procedimento 4 foi proposto no qual primeiramente o frasco é preenchido com a amostra, remove-se uma alíquota de 2 mL e adiciona-se o mesmo volume do reagente combinado.

Os resultados do procedimento 3, em comparação ao 1, também estão apresentados na Tabela 13. Percebe-se um melhora considerável em relação aos desvios das técnicas, sendo estes inferiores a 6 %. Isso indica que o novo reagente LGB (1:1) pode ser utilizado nas análises de determinação de concentrações de solução de dióxido de cloro. Adicionalmente, o procedimento com este reagente combinado foi facilitado, pois se eliminou mais uma etapa de adição de reagentes, já que se passou a adicionar uma alíquota única de 2 mL e não mais 1 mais 1 mL de cada reagente.

Os resultados de ambos método foram praticamente idênticos, ou seja, confirmam que não há necessidade de se manter a ordem de adição inicialmente proposta. O fato de se adicionar primeiro o reagente combinado seguido da amostra facilitou ainda mais a aplicação de técnica em campo, principalmente por eliminar todas as remoções de alíquotas.

Todos os frascos utilizados para a realização destes ensaios foram analisados, determinando-se os volumes de cada um. Estes frascos que são comercializados como sendo de 15 mL tem a sua capacidade maior quando preenchidos completamente, como é o caso das análises realizadas por estes métodos. Considerando os volumes determinados percebeu-se que havia uma variação de até 3 % entre eles, o que pode ser significativo nos resultados obtidos por esta técnica. Adicionalmente o fato de se ter que completar o frasco com a amostra até não formar *headspace* pode induzir a um eventual derramamento de amostra, já que este está completamente cheio. Portanto, os desvios obtidos nos resultados também podem ser relativos a estas variações de volumes nos frascos que estão sendo utilizados.

A necessidade de não se ter *headspace* nos frascos com as amostras a serem analisadas foi proposto pelo método EPA 327.0 devido a dois motivos principais. O primeiro refere-se ao dióxido de cloro presente na amostra ser volátil e com a ausência de ar dentro do frasco de análise, as perdas por volatilização seriam minimizadas. Segundo, diz respeito à presença da *Horseradish* peroxidase, que ao entrar em contato com o oxigênio presente no ar ambiente, poderia ser oxidada, diminuindo a sua atividade enzimática. Como o reagente combinado não é mais preparado com a HRP, não há mais a necessidade de se manter este procedimento. Adicionalmente, quando se adiciona a amostra de dióxido de cloro o frasco já contém o reagente combinado, diminuindo as possibilidades de perdas por volatilização. Portanto,

pode-se afirmar que não há mais a necessidade de se trabalhar sem ter *headspace* nos frascos que contém as amostras a serem analisadas.

Para poder reduzir ou eliminar as variações dos volumes, diminuindo os erros, optou-se por adicionar de forma volumétrica os 15 mL de amostra que são necessários para a realização da análise. Mesmo com a adição de mais 2 mL referentes ao reagente LGB (1:1), em todos os frascos haverá a formação de espaços com ar, devido a capacidade destes frascos ser de 15 mL quando são completados. Considerando o fato de todos os frascos terem *headspace*, e que o volume adicionado de reagente combinado permaneceu constante, pode-se afirmar que o volume da amostra adicionado será menor de que nos procedimentos anteriores. Portanto, as absorvâncias nas análises tiveram um pequeno acréscimo devido a maior disponibilidade do reagente. Porém, como os cálculos são baseados na diferença de absorvância entre o branco e a amostra, e esta se mantém constante, pois o incremento foi na mesma proporção para todas as análises, os resultados devem se manter próximos aos obtidos pelos demais métodos. Porém, todas as análises respeitaram o limite de absorvância de  $1,5 \pm 0,1$ .

Neste contexto, o procedimento 5 é baseado na adição (volumétrica) inicial de 2 mL seguido de 15 mL de amostra nos frascos, e os resultados são indicados na tabela 12. Nota-se que os erros percentuais entre os procedimentos diminuiram significativamente sendo inferiores a 3,5 %. Conclui-se, portanto, que a presença de ar no interior dos frascos não alterou a quantificação das soluções de dióxido de cloro. Com estas otimizações os procedimentos de análises passaram a ser mais rápidos e precisos. Os desvios foram reduzidos consideravelmente, indicando que houve uma estabilidade maior nas análises de soluções de dióxido de cloro.

Para poder verificar a reprodutibilidade do procedimento 5 foram realizados quatro teste com os métodos brancos foram preparados sequencialmente. Estes resultados devem ser muito próximos, pois todos são preparados com água ultrapura, seguindo o mesmo procedimento. Obtiveram-se os valores de 1,63; 1,64; 1,63 e 1,61 mg L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub> para os teste 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Com estes valores, os desvios foram de 0,94 %, valor este considerado muito baixo se comparado com qualquer outro valor dos desvios obtido em todos

os ensaios. Isso indica que este é o procedimento que mais adequado para o desenvolvimento do método. Adicionalmente, a utilização do reagente LGB (1:1) auxiliou na melhoria da técnica, facilitando a sua aplicação. A confirmação de que a presença de headspace não interfere de forma significativa nas análises, possibilitou a utilização de outros frascos para a reação, que não obrigatoriamente estes frascos de 15 mL.

Assim, o procedimento 5 foi o mais adequado a ser aplicado em amostras de campo. Isso porque se tornou possível se preparar antecipadamente os frascos contendo a quantidade de reagente LGB (1:1) adequada, e que estes sejam levados até a estação de tratamento de água onde se gera a solução concentrada de dióxido. Adicionalmente, como não há mais a obrigatoriedade de se utilizar os frascos com volumes de 15 mL, pode-se variar a quantidade de reagente combinado e a amostra de acordo com o que for mais conveniente para a análise. Cabe destacar que também é possível modificar as concentrações da solução reagente combinado utilizado, conforme foi apresentado no item 4.4.2. Assim, o método LGB tornou-se mais rápido e preciso, além de permitir que se realizem ajustes de acordo com as necessidades do local onde serão realizadas as coletas.

Nos ensaios referentes à influência da diluição realizada na amostra nos resultados das análises foram utilizados com soluções de dióxido de cloro. Soluções de dióxido de cloro com diluições de 83, 100 e 333 vezes para que ficassem próximos aos pontos 4, 3 e 2, respectivamente da curva de calibração do método (curva LGB: 0,2 a 2,2 mg L<sup>-1</sup> de ClO<sub>2</sub>). Os procedimentos 1, 3 e 5 foram utilizados nestes ensaios. Os resultados indicam que para todos os métodos testados os melhores valores foram obtidos quando a solução de dióxido de cloro foi diluída 100 e 83 vezes. Diluições muito grandes, como as de 333 vezes causaram desvios maior quando comparados com as demais, independente do método que for utilizado. A Tabela 13 a seguir mostra os valores dos desvios para cada diluição.

Tabela 13 – Resultados das análises de dióxido de cloro diluído 83, 100 e 333 vezes realizados nos procedimentos 1, 3 e 5.

Procedimentos	Diluição (x)	[ClO <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )		Diferença entre métodos (%)
		LGB	Espectro*	
<b>1 – LGB</b>				
	83	168		2,4
	100	187	164	14,0
	333	221		34,6
<b>3 – Novo Reagente LGB (1:1)</b>				
	83	190		16,1
	100	177	164	8,2
	333	220		34,7
<b>5 – Adição Volumétrica dos Reagentes LGB (1:1)</b>				
	83	167		2,2
	100	173	164	5,5
	333	186		13,7

\* Método Espectrofotométrico

Através da análise dos dados, percebe-se que os desvios padrões estão diretamente relacionados com as diluições da amostra a ser analisada. Para os procedimentos 1 e 5 as diluições que apresentaram um menor desvio padrão foi a de 83 vezes, já para o procedimento 3, a melhor foi a de 100 vezes. Se analisarmos os valores entre eles, pode-se perceber que o procedimento 5 apresenta os melhores resultados em relação a todas as diluições, complementando a indicação de este ser o melhor procedimento a ser utilizado.

Se considerarmos todos os resultados obtidos com o procedimento 5 e compararmos com aos demais que foram desenvolvidos neste projeto de pesquisa, pode-se concluir que este se apresenta como sendo o mais adequado para as análises a que se propõem. O procedimento é rápido, preciso e se mostra reprodutível, além de possibilitar diversas adaptações em termos de concentrações e volumes, melhorando e facilitando ainda mais a aplicação das análises realizadas.

### 5.3.4 Estudo do Tempo de Reação do Dióxido de Cloro

Os testes anteriores indicaram que o melhor procedimento de adição de reagentes para a análise de soluções concentradas de dióxido de cloro é o descrito pelo procedimento 5. Também se pode concluir que o reagente LGB (1:1) é eficiente e oferece como grande vantagem a possibilidade de se adicionar uma alíquota única, pois este já está preparado para reagir diretamente com a amostra. Cabe salientar que os tempos de reação de 20 e 40 minutos foram determinados conforme o proposto pelo método EPA 327.0. Porém, como o reagente combinado já não apresenta mais a enzima (HRP), provavelmente não necessite mais um tempo de reação tão longo. Neste contexto, foram realizados ensaios para elucidar o melhor tempo de reação do reagente LGB (1:1) no procedimento descrito pelo procedimento 5.

O primeiro teste realizado foi para verificar se a velocidade de reação entre o reagente LGB (1:1) se mantém no mesmo intervalo de tempo indicado pelo método EPA 327.0. Assim, as amostras foram analisadas no intervalo de tempo de até 40 minutos e os resultados são apresentados na figura 11.

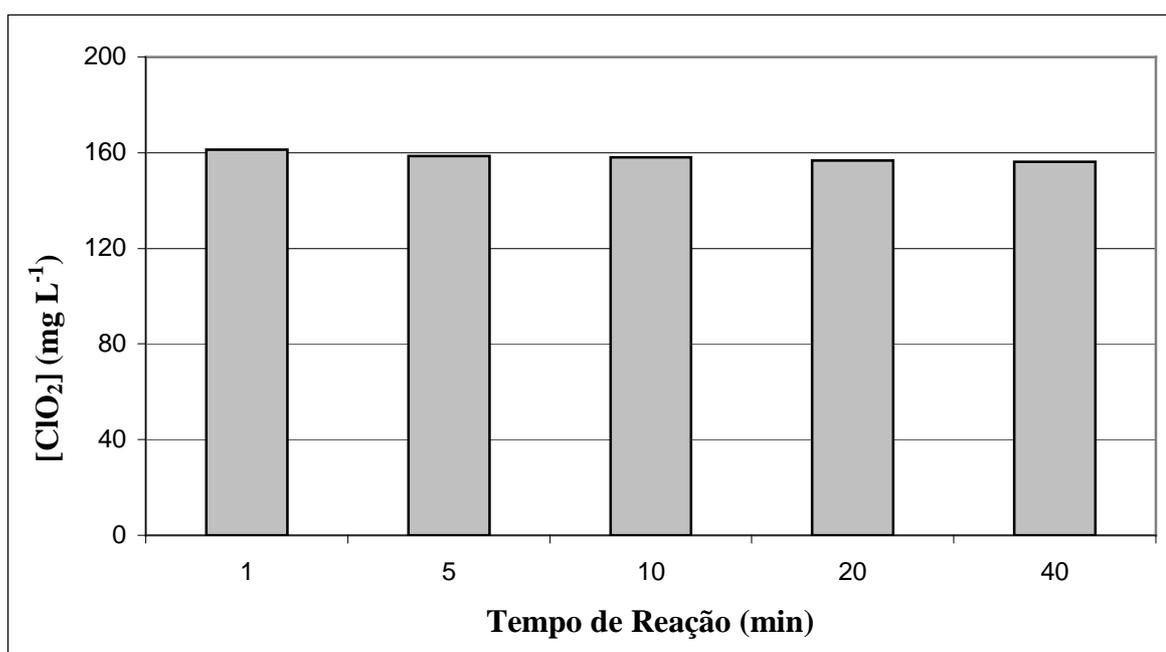


Figura 11 – Gráfico dos valores das concentrações da solução de dióxido de cloro em função do tempo de reação com o reagente combinado RC LGB (1:1).

Os dados indicaram que a reação que ocorre é praticamente instantânea já que no primeiro minuto a reação já é completa. No intervalo de tempo de 1 a 10 minutos, o decaimento da concentração foi de aproximadamente 2 %, chegando a um total de 3,2 % no tempo final testado (40 minutos). Os resultados indicaram que as amostras podem ser analisadas rapidamente após a mistura com o reagente LGB (1:1). Adicionalmente, se a análise for realizada num período de até 40 minutos, os resultados não serão significativamente modificados.

Para avaliar o tempo máximo em que uma amostra pode ser analisada depois de ser tratada com o reagente LGB (1:1) foram realizados ensaios num intervalo de tempo de 1 a 240 minutos. O tempo máximo foi estipulado através da indicação do próprio método EPA 327.0, que recomenda um tempo máximo de análise de 4 horas após ser coletada. Também foi calculada a taxa de decaimento da concentração de dióxido de cloro neste período. Os resultados estão apresentados na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 – Resultados dos testes do tempo de reação de dióxido de cloro com o reagente combinado RC LGB (1:1) segundo o procedimento 5.

<b>Tempo de Reação</b>	<b>[ClO<sub>2</sub>]</b>	<b>Diferença</b>
<b>(min)</b>	<b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>(%)</b>
<b>1</b>	162	100,0
<b>5</b>	161	99,7
<b>10</b>	160	98,8
<b>15</b>	158	97,3
<b>20</b>	157	96,8
<b>40</b>	156	96,4
<b>60</b>	153	94,7
<b>120</b>	149	92,3
<b>240</b>	149	92,2

Os resultados do estudo sobre tempo de reação do dióxido de cloro com o reagente LGB (1:1) indicam que esta ocorre quase instantaneamente, uma vez que o valor máximo da concentração da solução ocorre no primeiro minuto de reação. Adicionalmente, nota-se que

há uma pequena redução dos valores com o aumento do tempo de reação. Para um período 240 minutos a redução percentual no valor de concentração foi de até 7,8 %. Adicionalmente, a determinação da taxa de decaimento da concentração em função do tempo de reação permite que os valores obtidos das análises sejam corrigidos, diminuindo ainda mais os erros da técnica. Através destes ensaios pode-se observar e confirmar que a amostra, após ser tratada com o reagente LGB (1:1) é relativamente estável por até 4 horas. Isso permite levar aos locais de coleta os frascos já prontos, contendo o volume adequado do reagente combinado. Desta forma a técnica se tornou mais fácil, permitindo maior agilidade nas coletas de campo.

O gráfico a seguir (Figura 12) ilustra a taxa de decaimento da concentração da solução de dióxido de cloro indicada na Tabela 15. Percebe-se que a taxa de decaimento tem um comportamento logarítmico, onde se observa um maior declínio da concentração nos primeiros 20 minutos de reação. Através da determinação desta taxa de decaimento ( $y = -2,6721\ln(x) + 164,35$ ) de concentração de dióxido de cloro, torna-se possível que se corrija os valores obtidos nas análises de acordo com o tempo de reação.

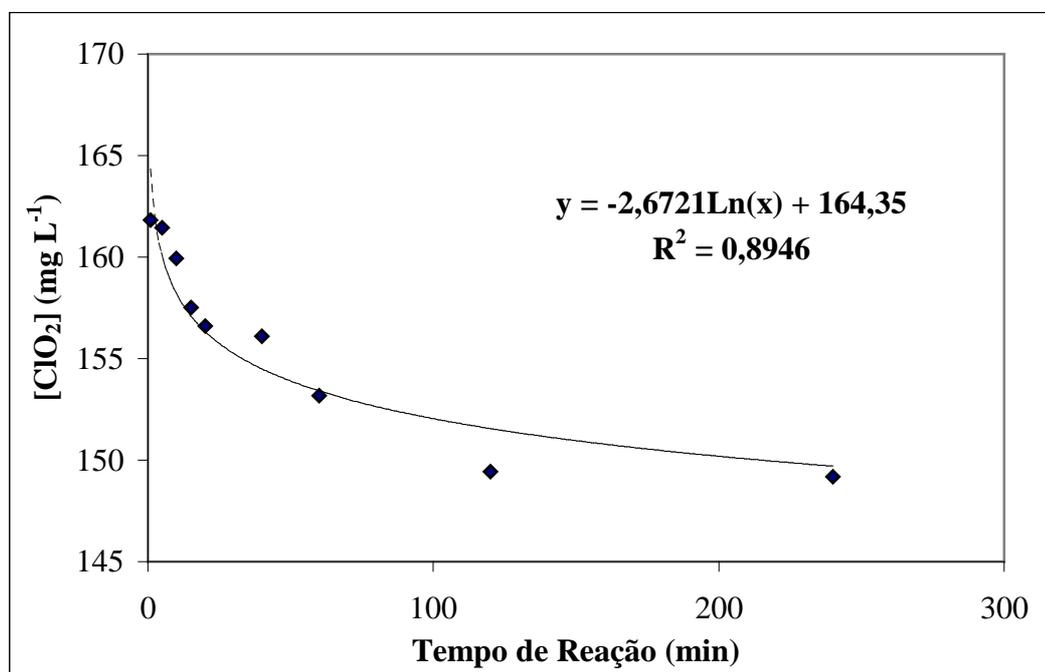


Figura 12 – Curva de decaimento da concentração de dióxido de cloro em função do tempo de reação com o reagente LGB (1:1) realizado conforme o procedimento 5.

Este estudo permitiu melhorar a aplicação da técnica em amostras de campo. A possibilidade de se criar tabelas de correção de resultados de acordo com o tempo de análise contribuiu significativamente para a redução dos erros do método.

## 6 CONCLUSÕES

Para o método EPA 327.0, as amostras que foram coletadas em todos os pontos das estações de tratamento de água não apresentaram quantidades de dióxido de cloro suficientes para serem quantificadas. Isso provavelmente foi devido ao fato de se utilizar o  $\text{ClO}_2$  somente como pré-oxidante. Nesta etapa, evita-se a formação dos trihalometanos e faz com que praticamente todo o dióxido de cloro é consumido já nas primeiras etapas do processo de tratamento de água.

Pode-se verificar através dos resultados a impossibilidade de se monitorar as concentrações deste analito durante o tratamento de água, pois as amostras coletadas antes da etapa da filtração apresentam grandes quantidades de sólidos em suspensão o que causa erros referentes ao efeito matriz. Adicionalmente, as concentrações de dióxido de cloro residual são muito baixas, praticamente nula, devido a sua aplicação ser como pré-oxidante. Neste contexto, o método EPA 327.0 não é recomendado para as determinações de dióxido de cloro residual em amostras de águas coletadas durante o processo e quando o dióxido de cloro é aplicado somente como pré-oxidante no tratamento de água.

Os resultados referentes às análises de clorito em amostras de águas potáveis pelo método EPA 327.0 também não foram adequados. Primeiramente devido ao fato de que o limite de detecção do método é de  $0,25 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$  enquanto o primeiro ponto da curva de calibração indicada pelo método tem o valor de  $0,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$ . Questiona-se como um método desenvolvido para a determinação deste analito em águas potáveis, não é capaz de determinar os valores estipulados pelas legislações. Considerando a possível toxicidade do clorito quando em concentrações elevadas e as tendências mundiais de se reduzirem os limites máximos de tolerância de compostos que possam causar danos à saúde humana, pode-se concluir que o método EPA 327.0 pode não ser eficaz para as determinações das concentrações deste analito de forma que possa garantir a qualidade da água tratada.

Nas modificações que foram realizadas para tornar o método aplicável a amostras de soluções concentradas de dióxido de cloro os resultados foram bastante satisfatórios. A

preparação do reagente diretamente na concentração em que é aplicado, na amostra, reduziu duas etapas dos procedimentos da técnica. O reagente combinado RC LGB (1:1) mostrou ser bastante estável e de fácil utilização. Adicionalmente, a retirada da *Horseradish* Peroxidase da preparação do reagente, não modificou a performance da Lissamina *Green B* para a determinação do dióxido de cloro. Outra vantagem deste reagente é a possibilidade de se modificar as concentrações de preparo para que estas sejam mais adequadas as necessidades locais.

Os procedimentos de análise foram modificados e otimizados para melhorar a reprodutibilidade dos resultados. Assim, foi desenvolvido, aplicado e otimizado um método no qual se adiciona os reagentes e a amostra de forma volumétrica. Neste procedimento utiliza-se o reagente combinado RC LGB (1:1) que pode ser adicionado previamente nos frascos, permitindo que estes sejam preparados antecipadamente para poderem ser levados até o local de coleta, necessitando somente a adição da amostra. Adicionalmente como o método é preparado utilizando vidrarias volumétricas, não há mais a necessidade de se utilizar os frascos de 15 mL, podendo o volume ser ajustado de acordo com a necessidade das análises.

Através da análise dos espectros dos reagentes combinado em diversos ensaios com o dióxido de cloro pode-se visualizar a possibilidade de se utilizar outros dois comprimentos sem perdas ou erros adicionais. Isso permite que as amostras que eventualmente tenham seus valores de absorvância superiores a 1,5 no comprimento de onda característico, possam ser analisadas em quaisquer uns dos picos sem que haja a perda das amostras. Esse estudo tornou mais fácil a análise de soluções concentrada de dióxido de cloro.

O estudo do tempo de reação permitiu verificar que a análise pode ser realizada de forma praticamente instantânea, não necessitando mais aguardar a estabilização da amostra. A reação da solução de dióxido de cloro e o reagente combinado ocorre por completa no primeiro minuto. Adicionalmente, também foi possível determinar a taxa de decaimento da concentração da amostra ao longo do tempo de reação. Desta forma pode-se realizar a medida em até 4 horas após a coleta, e utilizar a taxa de decaimento para corrigir os valores obtidos, sem causar erros nos resultados finais.

Todas as modificações que foram realizadas geraram um método preciso e rápido para a determinação de soluções concentradas de dióxido de cloro. Adicionalmente o método permite uma melhor aplicação em campo, uma vez que os frascos onde ocorrerá a reação podem ser previamente preparados com as quantidades adequadas de reagente combinado. Também permite um tempo maior entre a coleta das amostras e as análises, sem gerar uma quantidade significativa de erros nos resultados obtidos que são corrigidos utilizando-se a curva da taxa de decaimento das concentrações das soluções de dióxido de cloro.

Através deste trabalho de pesquisa foi possível otimizar e avaliar um método alternativo para a determinação de soluções concentradas de dióxido de cloro que são produzidos em estações de tratamento de água. Este novo método é rápido e preciso e se torna atrativo para ser aplicado nas ETAs e nas demais empresas que produzam dióxido de cloro e necessitem quantificar estas soluções para garantir a qualidade do processo no qual esta é empregada.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LI, J. W., et al, Trihalomethanes Formation in Water Treated with Chlorine Dioxide, **Water Research**, 30, 2371-2376, 1996.
- 2 Norma de qualidade de água para consumo humano, Portaria n° 518, de 26 de março de 2004, Ministério da Saúde, Brasil.
- 3 EPA Method 327.0, Determinations of Chlorine Dioxide and Chlorite Ion in Drinking Water using Lissamine Green B and Horseradish Peroxidase with Detection by Visible Spectrophotometry, US, **Environmental Protection Agency**, Cincinnation, Ohio, 2005.
- 4 Disponível em: [www.sabesp.com.br/o\\_que\\_fazemos/captacao\\_e\\_distribuicao\\_de\\_agua/tratamento\\_de\\_agua.htm](http://www.sabesp.com.br/o_que_fazemos/captacao_e_distribuicao_de_agua/tratamento_de_agua.htm). Acesso em: outubro de 2005.
- 5 FILHO, S. S. F., Avaliação da Aplicação do Cloro e Dióxido de Cloro no Abastecimento, Relatório Técnico, São Paulo.
- 6 CAMPOS, S. X; BERNARDO, L. D; VIEIRA, E. M., Influência das Características das Substâncias Húmicas na Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio, **Eng. Sanit. Ambien**, 10,194-199, 2005.
- 7 Noij, T., Identification of new and uncharacterized disinfection by-products in drinking water, **ILSI Report**, Washington DC, 42-45pg, 1999.
- 8 Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants, **EPA 815-R-99-014**, U. S., 1999.
- 9 SILVA, L. M., JARDIM, W. F., Trends and Strategies of Ozone Application in Environmental Problems, **Química Nova**, 29, 310-317, 2006.

10 CHANG, C. Y., et al, The Formation and Control Disinfection by-products Using Chlorine Dioxide, **Chemosphere**, 41, 1181-1186, 2000.

11 VERSCHETTI, E, et al, Inorganic by-products in Waters Disinfected with Chlorine Dioxide, **Microchemical Journal**, 79, 165-170, 2005.

12 PINKERNELL, U., et al, Methods for the Photometric Determination of Reactive Bromine and Chlorine Species with ABTS, **Water Research**, 34, 4343-4350, 2000.

13 Korn, C.; Andrews, R.C; Escobar, M.D., Development of Chlorine Dioxide-related by-product Models for Drinking Water Treatment, **Water Research**, 36, 330, 2002.

14 Chlorite and Chorate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World health organization, 2005.

15 GORDOM, G., ROSEMBLATT, A. A., Chlorine Dioxide: The Current State of the Art, **Ozone: Science and Engineering**, 27, 203-207, 2005.

16 Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#1>, Acesso em janeiro de 2007.

17 APHA. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC. 1992.

18 JIANG, Z., L., ZHANG, B., M, LIANG A., H., A New Sensitive and Selective Fluorescence Method for Determination of Chlorine Dioxide in Water Using Rhodamine S, **Talanta**, 66, 783-788, 2005.

19 GAUW, R. D, et al, High Resolution Spectrophotometry for identification of Chlorine Dioxide in Concentrated Chlorine Solutions, **Talanta**, 50, 1073-1078, 1999.

- 20 TZANAVARAS, P. D., et al, Review of Analytical Methods for the Determination of Chlorine Dioxide, **Central European Journal of Chemistry**, 5 (1), 1-12, 2007.
- 21 HARP, D. L., Current Tecnology of Chlorine Analysis for Water and Wasterwater, Technical Information Series – Booklet n° 17, U.S., 1999.
- 22 MOBERG, L., KARLBERG, B., An Improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (PDP) Method for the Determination of Free Chlorine Based on Multiple Wavelength Detection, **Analytica Chimica Acta**, 407, 127-133, 2000.
- 23 CHISWELL, B., O'HALLORAN, K. R., Use of Lissamine Green B as a Spectrophotometric Reagent for the Determinations of Low Residual of Chlorine Dioxide, **Analyst**, 116, 657-661, 1991.
- 24 HORMANN, R., ANDREWS, R. C., YE, Q., Comparison of Spectrophotometric Methods for Measuring Chlorine Dioxide in Drinking Water, **Environmental Technology**, 19, 761-773, 1998.
- 25 GREEN, F. J., et al, The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators; Milwaukee: **Aldrich Chemical**, 1991.
- 26 ELLENBERGER, C. S, Water Quality Impacts of Pure Chlorine Dioxide Pretreatment at The Roanoke County (Virginia) Water Treatment Plant, **Master of Science**, Enviroment Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 1999.
- 27 Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog>. Acesso em março de 2006.
- 28 HOLLENBERG, P. F, RAND-MEIR, T., HAGER, L., The Reaction of Chlorine with Horseradish Peroxidase and Chloroperoxidase, **The Journal of Biological Chemistry**, 249 (18), 5816-5825, 1974.

29 Standard Reference Material 1935, Potassium Dichromate Solution for Use as an Ultraviolet Absorbance Standard, U.S., 2001.

30 KÖRTVÉLYESI, Z., GORDON, G., Chlorite Íon Interference in the Spectrophotometric Measurement of Chlorine Dioxide, **Journal AWWA**, 96:9, 81-87, 2004.

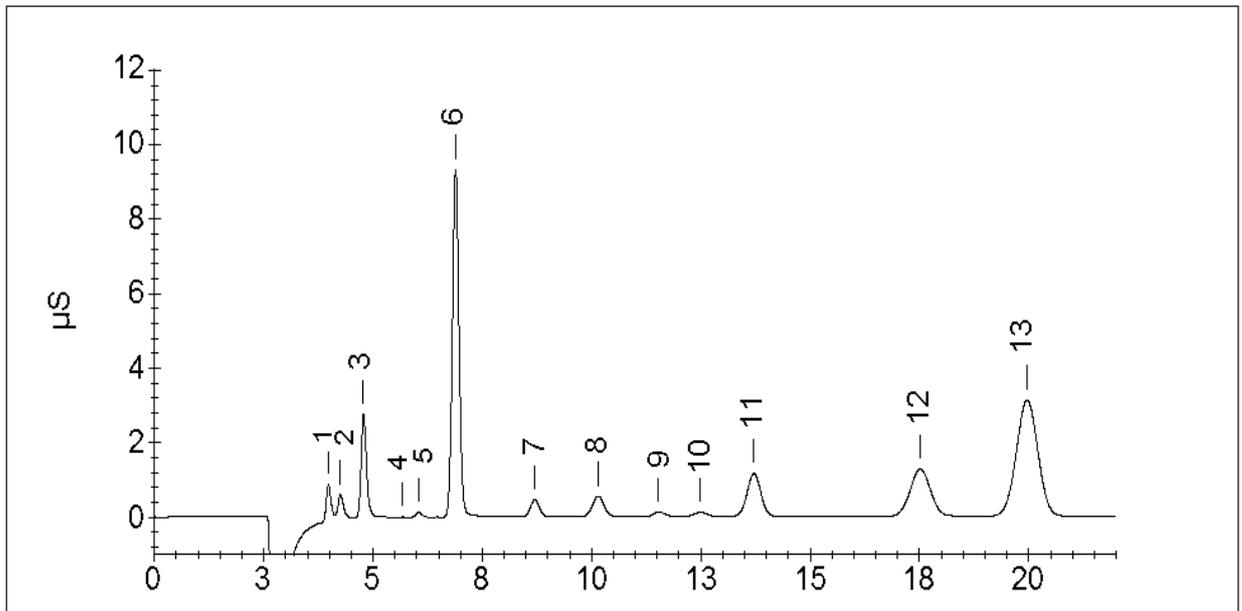
31 PHILIPPI M., *et al*, Alternative Spectrophotometric Method for Standardization of Chlorite Aqueous Solutions, **Analytical Chimica Acta**, aceito, 2007.

32 EPA Method 300.1, Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, EPA/600/r-98/118, U.S., 1997.

33 Souza, I A, Dissertação de Mestrado, PGETEMA - PUCRS, Porto Alegre, 2004.

## **ANEXO**

**ANEXO A**  
**Dados referentes às análises por cromatografia iônica (C.I)**

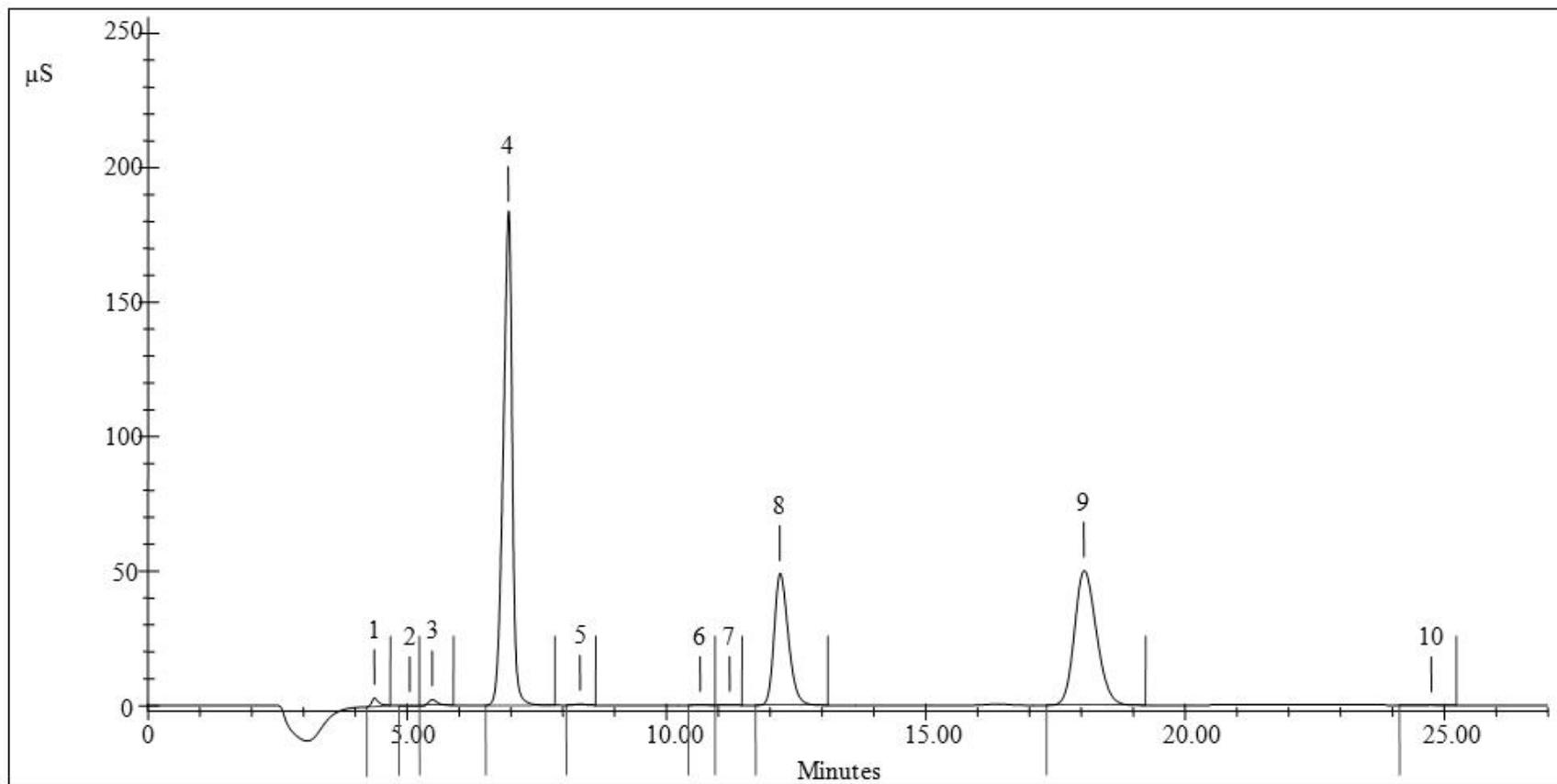


**Figura A1** – Cromatograma de padrão misto: (1) fluoreto; (2) acetato; (3) formiato; (5) bromato; (6) cloreto; (7) nitrito; (8) ácido dicloroacético (Padrão interno); (9) brometo; (10) clorato; (11) nitrato; (12) fosfato; (13) sulfato.

**Tabela A1** – Tabela com os dados de calibração da cromatografia iônica utilizando dois volumes de injeção.

Espécies	Método A				Método B			
	Volume de Injeção 200 µL				Volume de Injeção 700 µL			
	Tr Min	Precisão %	LD µg L <sup>-1</sup>	LQ µg L <sup>-1</sup>	tr min	Precisão %	LD µg L <sup>-1</sup>	LQ µg L <sup>-1</sup>
<b>Fluoreto</b>	4.00	4.0	0.1	0.3	4.40	2.0	nd	nd
<b>Acetato</b>	4.30	3.1	2.5	7.5	4.62	5.2	nd	nd
<b>Formiato</b>	4.87	8.9	0.2	0.6	5.08	1.9	nd	nd
<b>Clorito</b>	5.40	3.3	0.3	0.9	5.60	0.4	0.1	0.3
<b>Bromato</b>	6.27	4.3	1.0	3.0	6.17	0.9	0.1	0.4
<b>Cloreto</b>	7.16	1.7	0.4	1.2	6.92	2.0	0.2	0.6
<b>Nitrito</b>	9.16	4.2	0.6	1.8	8.44	1.3	nd	nd
<b>Brometo</b>	12.40	3.3	3.0	9.0	10.80	2.2	0.6	2.0
<b>Clorato</b>	13.70	7.4	1.0	3.0	11.50	0.03	0.5	0.4
<b>Nitrato</b>	15.00	1.7	1.1	3.3	12.45	0.3	nd	nd
<b>Fosfato</b>	18.48	2.5	6.0	18.0	16.70	1.6	nd	nd
<b>Sulfato</b>	21.50	0.8	2.0	6.0	18.41	0.3	nd	Nd

LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação, nd – não determinado, tr – tempo de retenção



**Figura A2** – Cromatograma de Típico da água bruta: (1) fluoreto; (2) formiato; (3) clorito; (4) cloreto; (5) nitrito; (6) brometo; (7) clorato; (8) nitrato; (9) sulfato; (10) oxalato.