

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DO MUNICÍPIO DE PAULÍNIA (SP), PELA DETERMINAÇÃO DO RESIDUAL DE CLORO LIVRE

Gláucia Maria Ferreira Pinto^{1}; Altair Vaz De Lima²; Franciele Alves³; Marcela A. Périgo⁴*

Resumo - Atualmente, é crescente o uso de desinfetantes no tratamento de águas, devido à presença de micro-organismos patogênicos prejudiciais a saúde humana. O cloro se destaca a mais de cem anos como um desinfetante essencial e é usado nas estações de tratamento de água (ETAs), devido suas características químicas, bactericidas e baixo custo, embora se saiba que possa ocorrer a geração de subprodutos indesejáveis, como os trihalometanos cancerígenos. Normalmente, como fonte de cloro, se utiliza o cloro gasoso ou o hipoclorito de sódio (NaOCl). O valor máximo permitido de cloro residual é de 5,0 mg/L na água potável, conforme estabelecido pela legislação brasileira. Um método espectrofotométrico utilizando uma solução tampão de fosfato e solução de N,N-dietil-p-fenileno-diamina (DPD) é proposto especificamente para análise de cloro livre e cloro total em águas tratadas. Neste contexto, os objetivos desse trabalho foram analisar a qualidade da água de abastecimento através da análise residual de cloro ao longo do processo de tratamento. Os resultados obtidos para diferentes amostras dos pontos do setor geográfico do município de Paulínia revelaram que a qualidade da água, quanto ao teor de cloro livre, mostrou-se adequada e dentro dos limites estabelecido pela legislação para o consumo humano, mas merece atenção e cuidados.

Palavras-Chave – água de abastecimento, cloro, trihalometanos.

EVALUATION OF WATER QUALITY SUPPLY IN THE CITY OF PAULÍNIA (SP) BY DETERMINATION OF FREE RESIDUAL CHLORINE

Abstract – The use of disinfectants in water treatment is increasing due to the presence of pathogenic micro-organisms harmful to human health. The chlorine stands out more than a hundred years as essential disinfectant used in water treatment plants (WTPs), due to their chemical property and bactericides characteristics and low cost, although it is known to occur generation of undesirable by-products such as trihalomethanes carcinogens. Typically, chlorine gas or sodium hypochlorite (NaOCl) are used as source of chlorine, The maximum chlorine content allowed is 5.0 mg / L in drinking water, as required by Brazilian law. A spectrophotometric method using a phosphate buffer solution and of N, N-diethyl-p-phenylene diamine (DPD) is proposed specifically for the analysis of free and total chlorine in treated water. In this context, the objectives of this study were to analyze the quality of the water supply by analyzing chlorine residual throughout the treatment process. The results obtained for samples of different points of geographic location in the Paulínia city revealed that the water quality was appropriate and within the limits prescribed by law for human consumption, but it deserves attention and care.

Keywords – water supply, chlorine, trihalomethane.

¹ Faculdade de Paulínia (FACP): gla-jef@uol.com.br.

² Faculdade de Paulínia (FACP): Altair.Lima@solvay.com

³ Faculdade de Paulínia (FACP): franciele.alves.505@facebook.com

⁴ Faculdade de Paulínia (FACP): marcela_perico@hotmail.com

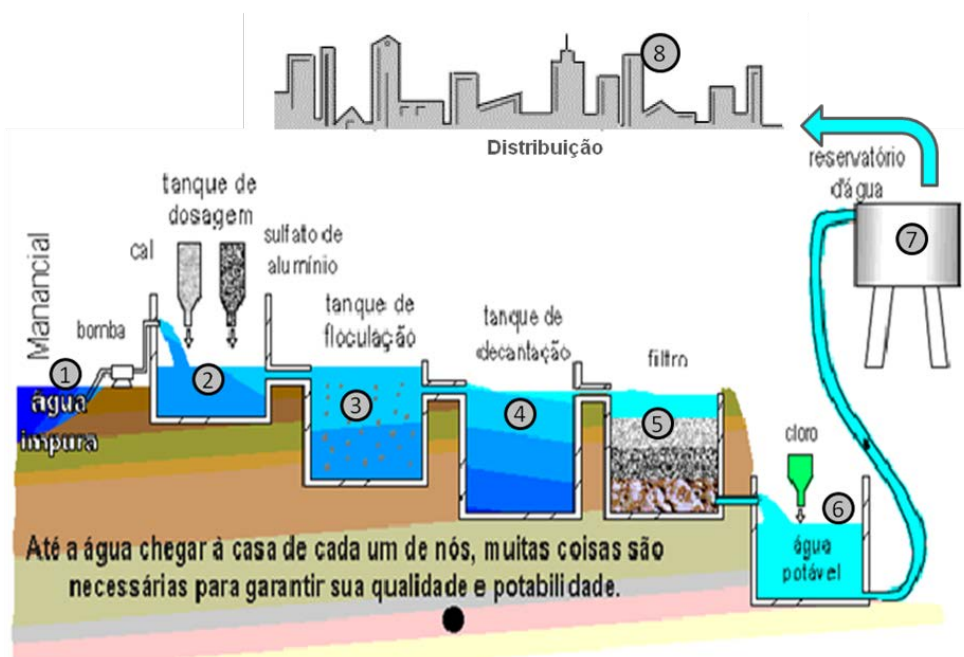
* Autor correspondente

INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados com a poluição de rios e lagoas têm aumentado consideravelmente nos 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 gastos toneladas de produtos químicos para o tratamento destas águas. O método mais convencional para a desinfecção da água é a aplicação de cloro devido a suas vantagens, entre as quais se destacam: a facilidade de aplicação, custo relativamente baixo e alta eficiência bactericida. Porém, a reação do cloro com a matéria orgânica presente na água pode gerar subprodutos conhecidos como trihalometanos (THMs), que são considerados carcinogênicos. Seu controle deve ser monitorado cuidadosamente na rede de distribuição, tendo-se o cuidado de não ocorrer o excesso que favorece a formação dos (THMs), bem como deve-se manter uma quantidade mínima para que não ocorra a sobrevivência de micro-organismos presentes na água (Tominaga e Mídio, 1999). Assim, o cloro residual possui valor máximo permitido (VMP) de 5 mg/L, determinado pela legislação brasileira, na Portaria 2914:2011 (BRASIL, 2011) e são necessários métodos analíticos adequados para este controle.

Tratamento de Água

Tradicionalmente o cloro é utilizado como agente oxidante e desinfetante no tratamento de águas, que está representado na Figura 1.



Legenda: (1) Captação; (2) Ponto de adição de reagentes; (3) Floculação; (4) Decantador; (5) Filtro; (6) Ponto de adição de reagentes; (7) Reservatório de água tratada da ETA; (8) Cidade abastecida pela ETA.

Figura 1 – Esquema do processo de tratamento de águas para abastecimento público. Adaptado SABESP (2012).

Contudo, a adição de cloro tem sido questionada devido à formação de alguns produtos da reação deste com a matéria orgânica. Os trihalometanos (THM) foram reportados formalmente em 1974 pela United States Environmental Protection Agency (EPA U.S.) como subprodutos do processo de cloração. Dentre os THMs mais gerados estão o clorofórmio, bromofórmio,

diclorobromometano e dibromoclorometanos e os ácidos monocloroacéticos, dicloroacéticos, tricloroacéticos, monobromoacéticos e dibromoacéticos (Tominaga e Mídio, 1999 e Meyer, 1994).

Atualmente, o nível máximo permitido de THMs em águas potáveis estabelecidos pela EPA é de 0,1 mg/L (EPA U.S., 1999). Observa-se que há uma grande tendência de que sejam realizadas modificações no processo de tratamento de água visando diminuir a formação destes compostos. Destacam-se dois principais fatores que podem ser alterados nestes processos:

- 1º) Remoção dos precursores dos subprodutos clorados das águas a serem tratadas;
- 2º) Modificação dos desinfetantes utilizados, bem como dos 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, sendo os ácidos fúlvicos e húmicos os principais constituintes, dificultando a sua remoção. Portanto, uma das únicas medidas viáveis para a redução da formação destes compostos seria a modificação do sistema de desinfecção, através do uso de desinfetantes alternativos, como ozônio (Zarpelon e Rodrigues, 2000).

O cloro e a água

O cloro é uma molécula relativamente pequena, altamente energética, a qual se apresenta no estado de oxidação - 1. À temperatura ambiente é um gás extremamente volátil, com coloração amarelo-esverdeado. É um poderoso oxidante, devido à capacidade de receber um elétron reduzindo-se a íon clorito ($E^\circ = 0,954 \text{ V}$) e é abundante na natureza (EPA U.S., 1999).

Devido ao fato do 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 (Verschetti, 2005).

A mais antiga das aplicações do cloro é a sua utilização em processos de tratamento de águas. Nos Estados Unidos, a mais de 100 anos é aplicado como desinfetante auxiliar. O cloro é muito eficiente como biocida, além de ser efetivo na inativação de vírus, criptosporídeo e giárdia. Atua em uma ampla faixa de pH, ajudando também na eliminação de sabor e odor indesejáveis na água potável (Gordon e Roseblatt, 2005).

Quando a água é submetida à adição de cloro, ocorre formação de ácido hipocloroso e ácido clorídrico, posteriormente, o ácido hipocloroso sofre ionização através de uma reação praticamente instantânea, ocorrendo liberação do íon hidrogênio (H^+) e íon hipoclorito (ClO^-), de acordo com as reações 1 e 2 (Zarpelon e Rodrigues, 2000).



Método de Análise de Cloro

Quando aplicado a um processo de tratamento de água, o cloro é utilizado como oxidante secundário, ou seja, é aplicado somente com a finalidade 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 (BRASIL, 2011). Esse fato pode dificultar a determinação da concentração de cloro, já que podem estar presentes simultaneamente em 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 cloro, tais como os métodos por via úmida e potenciométricos (Standard Method, 2005), por fluorescência (Jiang et al., 2005) e os espectrofotométricos (Gauw *et al.*, 1999 e Verschetti, 2005). 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.

O método padrão DPD foi introduzido primeiramente por Palin em 1957. Atualmente, ele 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, solução tampão de fosfato com pH 6,86. Na ausência de íons iodeto, há reação com o cloro livre, produzindo uma coloração róseo-avermelhada.

O método é baseado na formação de um complexo, que absorve na região do visível, com comprimento de onda máximo ao redor de 530nm, através da ação oxidante e posteriormente é analisado por espectrofotometria. O cloro livre reage rapidamente com a adição do reagente, produzindo igualmente um produto com cor estável, já o clorito reage de forma mais lenta.

Quando o DPD reage com o cloro são gerados compostos, variando a coloração conforme a concentração de cloro presente na amostra. Se a reação ocorre na presença de pequena quantidade de cloro e o pH está próximo ao neutro o composto colorido é formado preferencialmente. Muitas vezes, a turbidez não é visível, mas é suficiente para interferir nas medidas colorimétricas. Por isso, utiliza-se a solução tampão de 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 ou dissolvido na água utilizada na sua preparação. Segundo o método de referência Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Standard Method, 2005), utiliza-se EDTA (Ácido Etilenodiamina Tetracético) 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 do método DPD é da ordem de 0,02 à 7,6 mg/L para o cloro. 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 cloro. 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, caso não seja 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 todas as espécies individualmente, e a manipulação da amostra por longos intervalos de tempo, aumenta as perdas por volatilidade de dióxido de cloro, estas 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 (Macedo, 2004).

PARTE EXPERIMENTAL

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

- Soluções Padrão de hipoclorito de sódio (NaClO) 200.000 ppm, Carbocloro, +/- 99,99%.
- Solução Tampão Fosfato, Synth +/- 99,99%, pH= 6,86.
- Solução de DPD (N,N,-dietil-sulfato de p-fenilenodiamina) 1,5g/L, Synth, +/- 99,99%.
- Frascos de vidro âmbar de 250,00 mL com tampa de polietileno.
- Cubetas de quartzo (Hellman) com caminho óptico de 1cm.
- Pipeta volumétrica de 5,00 mL, Laborglås.
- Pipeta volumétrica de 10,00 mL, Laborglås.
- Pipeta volumétrica de 20,00 mL, Laborglås.
- Pipeta volumétrica de 25,00 mL, Laborglås.
- Bureta 25,00 mL, Laborglås.
- Balão volumétrico de 1000,00 mL, Laborglås.
- Balão volumétrico de 100,00 mL, Laborglås.
- Becker 150 mL, Laborglås.
- Pisseta de 500 mL, Nalgon.
- Pipeta pasteur, Nalgon.
- Espectrofotômetro Biospectro SP/220 Feixe simples, Lâmpadas de deutério (ultravioleta) e tungstênio (visível).

O procedimento seguiu as orientações do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater – 4500-Cl G. Standard Methods (2005). O método DPD 4500-C1 G é elaborado especificamente para análise de cloro em águas tratadas. Esse método espectrofotométrico utiliza uma solução tampão de fosfato e solução de N,N-dietil-p-fenileno-diamina (DPD) a 1,5 g/L. Durante o processo de análise, ocorre a reação de complexação do cloro, em pH= 6,86, e na ausência de íons iodeto, produzindo uma coloração róseo-avermelhada, cuja absorvância é medida no comprimento de onda de 512 nm (de acordo com Körtvélyesi (2004)) para a obtenção das absorvâncias das soluções, a 25° C, utilizando cubeta de quartzo.

Coleta das Amostras

O município de Paulínia (estado de São Paulo) foi setorizado em seis regiões: noroeste (1), oeste (2), sudoeste (3), centro (4), Sul (5), e leste (6), de acordo com as informações de distribuição

de água, fornecidas pela SABESP. As amostragens foram realizadas definindo-se a quantidade de pontos por região em função da extensão da rede pela estimativa de habitantes por região, foram adicionadas em frascos plásticos de 500 mL e conservadas a 4° C e ao abrigo da luz.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva de trabalho foi construída plotando-se as respectivas absorvâncias das soluções (a 512 nm) em função da concentração das soluções padrão.

Através da regressão linear da curva de calibração obteve-se a equação $y = 0,029x + 0,0148$ (com coeficiente de correlação aceitável, $R^2 = 0,9912$).

Após a obtenção da curva de calibração, foram efetuadas as leituras nas amostras coletadas quanto à presença de cloro livre, considerando a absorvância obtida para cada amostra e efetuando o cálculo de concentração de cloro (Tabela 1). Cada amostra foi analisada em triplicata, sendo considerados os mesmos volumes de amostras, reagentes e tempo de reação utilizados para a obtenção da curva de calibração.

Tabela 1 - Resultados das análises de cloro livre na água de abastecimento de Paulínia (SP).

Concentração cloro residual por regiões (mg/L)						
Regiões/Pontos	1	2	3	4	5	6
A	1,81	1,02	1,19	1,91	1,12	1,95
	1,84	1,09	1,12	1,88	1,15	1,98
	1,81	1,09	1,15	1,91	1,19	1,98
B	1,76	1,06	1,15	1,89	1,14	1,94
	1,78	1,07	1,13	1,86	1,15	1,97
	1,79	1,05	1,14	1,87	1,15	1,98
C	1,80	1,08	1,16	1,88	1,16	1,97
	1,78	1,07	1,15	1,86	1,14	1,97
	1,79	1,09	1,14	1,88	1,15	1,98
Média	1,80	1,07	1,15	1,88	1,15	1,97
s*	0,023	0,023	0,02	0,02	0,02	0,015
CV(%)**	1,28	2,17	1,73	0,99	1,63	0,74

*Estimativa de desvio padrão: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

** coeficiente de variação: $CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$

A Figura 2 apresenta a comparação entre os resultados obtidos e suas incertezas, para as diferentes regiões de Paulínia.

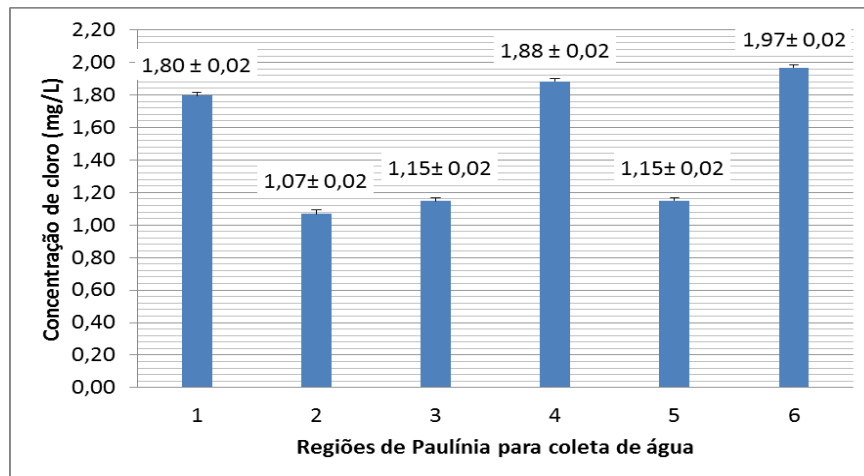


Figura – 2. Resultados de concentração de cloro (com incerteza) de acordo com as regiões.

Avaliando-se a Tabela 2 e a Figura 2 é possível verificar que os coeficientes de variação (Tabela 2) e as incertezas são adequadas, permanecendo com valores menores que 3% e confirmando uma pequena variabilidade entre as análises de um mesmo ponto de coleta.

Em relação aos resultados de cloro, verifica-se que as regiões apresentaram concentrações inferiores ao valor máximo permitido para o consumo humano (concentrações menores que 5 mg/L). Porém, também fica evidenciado que os valores de cloro variam e que as regiões 1, 4 e 6 apresentam as maiores concentrações, provavelmente devido os pontos de coletas estarem mais próximos aos reservatórios de distribuição, ocorrendo elevação na concentração do residual de cloro livre.

Segundo a EPA U.S. (1999) estes teores podem ser prejudiciais à saúde humana, pois o cloro pode ser absorvido não só por ingestão, mas também pela via dérmica, no banho, por exemplo, e que neste caso, a temperatura elevada pode contribuir para o malefício causado e inclusive permitir a formação de compostos derivados, como o clorofórmio, substância de elevada toxicidade.

CONCLUSÕES

A concentração média de cloro presente na água da rede de abastecimento do município de Paulínia, foi de 1,50 mg/L, encontrando-se dentro do nível especificado pelo Ministério da Saúde e demais órgãos envolvidos, atendendo também o preconizado internacionalmente. Além disso, a etapa analítica apresentou-se satisfatória, sendo que as quantificações mantiveram desvios e coeficientes de variação apropriados (menores que 0,05 e 5%, respectivamente). Assim, é possível afirmar que a quantidade de cloro adicionado na água está dentro dos limites recomendados, existindo regiões que precisam de acompanhamento.

REFERÊNCIAS

BRASIL (2011) - Portaria N° 2.914, De 12 De Dezembro De 2011, Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de

potabilidade. Disponível em:
<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011> Acesso em: 02 fev. 2013.

EPA U.S. (1999). Guidance: Manual Alternative Disinfectants and Oxidants, EPA 815-R-99-014, U. S.

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

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

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

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

MACEDO, J. A. B. (2004). O processo de desinfecção pelo uso de derivados clorados em função do pH e a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. *In Anais do Congresso Brasileiro de Química*, Fortaleza (Ce), 20 a 24 de Setembro 2004. Associação Brasileira de Química (ABQ). Disponível em: <www.aguaseaguas.ufjf.br / www.aguaseaguas.hpg.com.br> Acesso em: 02 fev. 2012.

MEYER T. S. (1994). O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cad. Saúde Pública* v.10 n° 1, Jan./Mar, pp. 99-110.

SABESP (2012). Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em <<http://www.sabesp.com.br>>. Acesso em 02 maio 2012.

STANDARD METHOD (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition. Disponível em: < <http://www.standardmethods.org/>> Acesso em: 30 maio 2012.

TOMINAGA, M. Y; MÍDIO, A. F. (1999). Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Revista de Saúde Pública*. v. 33, n° 4, pp. 413-421.

VERSCETTI, E.; *et al.*(2005). Inorganic by-products in Waters Disinfected with Chlorine Dioxide, *Microchemical Journal*, 79, pp. 165-170.

ZARPELON, A; RODRIGUES, M. E. (2000). Trihalometanos presentes na água de consumo humano. Disponível em <<http://www.sanepar.com.br/trihalometano.htm>>. Acesso em 24 abr. 2011.