

**MÉTODO ALTERNATIVO PARA ANÁLISE DE CLORO EM ÁGUA –
SUGESTÃO DE AULA PRÁTICA**

**ALTERNATIVE METHOD FOR CHLORINE ANALYSIS IN WATER –
SUGGESTION OF A PRACTICAL LESSON**

Anderson Gomes¹, Márcia Ribeiro Braz² e Adilson da Costa Filho³

¹Mestrado Profissional em Ensino em Ciências da Saúde e do Meio Ambiente, Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA - anderson.gomes@gmail.com

²Faculdade de Enfermagem – Centro de Ensino Superior de Valença – CESVA/FAA – marciabraz2009@gmail.com

³Pró-Reitoria de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão – ProPPEX – Centro Universitário Geraldo Di Biase – UGB – adilson.costa.filho@gmail.com

Resumo

Considerando a importância da experimentação para o ensino de ciências, o presente trabalho descreve uma metodologia analítica que pode ser adotada em aulas práticas de ciências, tendo como objetivo principal: verificar se teor de cloro livre na água para consumo encontra-se dentro dos padrões preconizados pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. O método descrito, de caráter colorimétrico, utiliza materiais de uso corriqueiro em residências, de forma tal que possa ser utilizado por populações de baixa renda e que não dispõem de rede de distribuição de água potável, utilizando cloro comercial para desinfecção da água captada em poços ou nascentes, demonstrando que a construção de um objeto de aprendizagem não deve ser limitada apenas à sala de aula.

Palavras-chave: aulas práticas, cloro, água.

Abstract

Considering the importance of experimentation in science education, this work describes an analytical methodology that can be adopted in practical lessons in science. The main objective is to determine whether levels of free chlorine, in drinking water, is within the standards recommended by Ministry of Health Ordinance number 518/2004. The colorimetric method described was performed using materials easily found in homes, so that it could be used in low-income populations and that has no regular distribution of drinking water, which uses commercial chlorine for water disinfection from wells or springs, demonstrating that the construction of a learning object should not be limited to the classroom.

Key words: practical lesson, chlorine, water.

INTRODUÇÃO

A água é o principal alimento ingerido pelo homem, o que justifica que ela necessite de estar isenta de qualquer contaminante que possa trazer prejuízo na sua utilização. Ela também é o principal vetor de doenças de origem parasitária, principalmente quando não tratada adequadamente

A água para ser destinada ao abastecimento e consumo humano, deve passar por algum tipo de tratamento, de acordo a resolução do Ministério da Saúde CONAMA 357 de 17 de março de 2005, que em sua Seção I, artigo 4, que classifica as águas doce de acordo com a forma de tratamento para o consumo humano, em 4 (quatro) classes distintas.

O uso do cloro como agente desinfetante em tratamento de água começou em 1908, na cidade de Jersey City, nos Estados Unidos, para o combate a febre tifóide (EPA, 2000). No Brasil, o uso do cloro na desinfecção da água potável, começou em 1925, graças aos esforços do sanitarista paulista Geraldo de Paula Souza, que conseguiu aprovação para que fosse utilizado o cloro no abastecimento de água da cidade de São Paulo.

Hoje no Brasil, a portaria do Ministério da Saúde número 518 de 2004, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, preconiza os níveis aceitáveis para o cloro livre¹ na água entre 0,5 e 5,0 mg.L⁻¹, onde ultrapassados esses limites, podem causar problemas à saúde. “Sua escassez” propicia o desenvolvimento de microrganismos patogênicos, e em excesso, o cloro combina com a matéria orgânica presente na água, produzindo trihalometano (um composto tri substituído do metano (CH₄), em que três átomos de hidrogênio são substituídos por três átomos de halogênios, neste caso o cloro), uma substância altamente cancerígena, que além de provocar odores e sabores desagradáveis na água, pode causar irritação à pele e olhos.

A adição de cloro na água

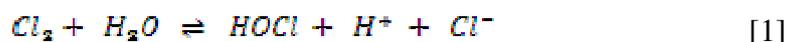
A desinfecção da água para consumo humano é usualmente realizada com a adição de cloro, principalmente nas formas de gás cloro (Cl₂) ou solução de hipoclorito de sódio (NaOCl). Segundo Sanches (2003), a utilização destas substâncias no tratamento da água, dá-se em função do baixo custo e fácil manuseio, além de atuar como agente oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água. O cloro é considerado bom agente desinfetante por que realmente age sobre as bactérias presentes na água; não é nocivo ao homem na dosagem requerida para desinfecção; é

¹ O cloro livre, termo utilizado em sistemas de tratamento de águas para designar o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl⁻), devido ao seu poder desinfetante e oxidante.

econômico; não altera outras qualidades da água, depois de aplicado; é de aplicação relativamente fácil; deixa um residual ativo na água, isto é, sua ação continua depois de aplicado e é bem tolerado pela grande maioria da população. É aplicado na água por meio de dosadores, que são aparelhos que regulam a quantidade do produto a ser ministrado, dando-lhe vazão constante. (EPA, 2000)

Reações do cloro gasoso com a água

O cloro gasoso (Cl_2) reage com a água gerando ácido hipocloroso (HOCl), segundo a reação:



Segundo (AZEVEDO NETTO, 1977), o cloro gasoso reage com a água para formar ácido hipocloroso, íons hipoclorito e ácido clorídrico. O ácido clorídrico formado combina-se com a alcalinidade natural da água e ou a alcalinidade introduzida no tratamento através de barrilha (Na_2CO_3), de forma tal que o pH da água não seja alterado, o que influenciaria diretamente na dissociação do ácido hipocloroso.

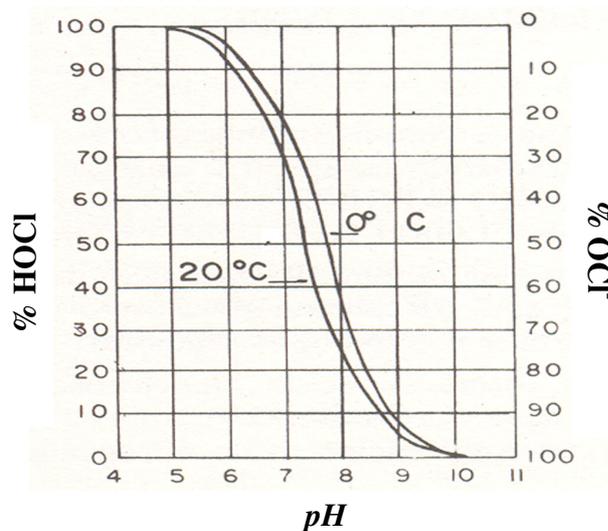


Figura 1 – Distribuição do HOCl e OCl⁻ na água para vários valores de pH e temperatura. Fonte: AZEVEDO NETTO, 1977

A ação desinfetante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso (HOCl) gerado, que se dissocia em hipocloritos (OCl^-). Como demonstrado na Equação 2 o ácido hipocloroso está em equilíbrio como íon hipoclorito, onde K_a representa a constante de dissociação do ácido hipocloroso a 20°C e $\text{p}K_a$ representa $-\log K_a$.



$$K_a = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]} = 2,88 \times 10^{-8} \text{ mol/L}^{-1} \quad (pK_a = 7,54)$$

A Figura 1, mostra como a reação de dissociação do ácido hipocloroso é reversível e dependente do pH e da temperatura. As águas de abastecimento, normalmente encontram-se na faixa onde existem tanto ácido hipocloroso quanto hipoclorito.

Formação de trihalometano

Os trihalometanos (THM's) são compostos de carbono simples, substituídos por halogênios e possuem a fórmula geral CHX_3 , onde X pode ser cloro, bromo ou iodo. Em sistemas de tratamento de água, são formados pela reação química entre o cloro aplicado como agente desinfetante e a matéria orgânica presente na água, principalmente com os ácidos húmicos e fúlvicos².

Estudos feitos no abastecimento público nos EUA em 1974 demonstraram a correlação entre águas de abastecimento público, trihalometanos e risco de câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETAs que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção. Em função da ocorrência, a EPA, no ano de 1979 a EPA estabeleceu como limite máximo de concentração de trihalometanos em águas de abastecimento público em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, e em meados de 1988 reduziu para $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (TITO BORGES, 2000).

No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde número 518 de 2004 estabelece como concentração máxima de trihalometanos totais em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração de trihalometanos totais gerados, varia em função do pH e da temperatura da água, conforme investigado por Tito Borges (2003) que testou o efeito da variação da concentração de trihalometanos produzidos a partir de ácido húmico comercial, submetido a cloração utilizando solução de hipoclorito de sódio. Os resultados indicaram que as maiores concentrações de trihalometanos acontecem quando estão mais elevados a temperatura e o pH.

² Essas substâncias são oriundas da decomposição da matéria orgânica vegetal, sendo constituídas de mistura de polímeros com estruturas aromáticas heterocíclicas, grupamentos carboxilas e compostos nitrogenados.

Titulometria de oxi-redução

Segundo Voguel (1981), as reações de oxi-redução ou "redox", são aquelas onde há uma mudança do estado de oxidação, acompanhada por troca de elétrons entre os reagentes, um agente oxidante e um agente redutor reage. Uma oxidação é definida como a perda de elétron para um agente oxidante (que é reduzido) para um maior ou mais alto estado de oxidação positiva, e redução é definida como um ganho de elétrons de um agente redutor (que se oxida) para dar um menor ou mais negativo estado de oxidação.

Existem vários agentes oxidantes que podem ser empregados em titulometria de oxi-redução, sendo que um dos mais simples é o iodo, pois é um agente oxidante moderado capaz de oxidar quantitativamente apenas substância fortemente redutora.

As titulações com iodo são as mais importantes porque titula tanto agentes oxidantes quanto redutores e tem sua flexibilidade devido ao potencial de oxidação do sistema iodo/iodeto possuir um valor intermediário. A titulação com iodo compreende dois tipos: iodimetria (direto) e iodometria (indireto).

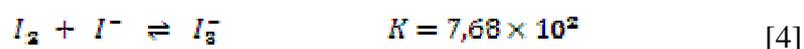
Segundo Voguel (1989), o método direto (iodimetria) utiliza solução padrão de iodo em iodeto de potássio para titular substâncias facilmente oxidáveis; geralmente são realizadas em meio neutro ou ligeiramente alcalino para favorecer a hidrólise do iodo e evitar a decomposição do amido. No método indireto (iodometria) um excesso de iodeto de potássio é adicionado a uma solução de agente oxidante para garantir a formação de I_2 , que será titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador.

O ponto final das titulações iodimétricas pode ser determinado com auxílio de indicadores de óxido-redução adequado a cada caso ou ainda por indicadores específicos como o amido.

A semi-reação de redução do iodo é a seguinte:



No entanto, a titulação empregando solução de iodo como titulante apresenta algumas dificuldades: perda de iodo por volatilização, necessidade de padronização da solução e realização da análise o mais rapidamente possível. Uma alternativa é adicionar excesso de íons iodeto à solução de iodo. Forma-se o triiodeto (I_3^-),

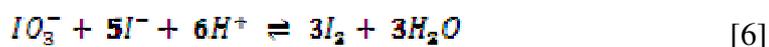


que também é um agente oxidante semelhante ao iodo:



Portanto, usando-se como titulante uma solução padrão de iodo contendo excesso de iodeto, a perda de iodo por volatilização decresce apreciavelmente, principalmente se a análise for realizada a frio, sendo que, o erro devido à alteração do título da solução padrão é tolerável.

Uma alternativa é gerar o iodo durante a titulação. Isto é possível empregando-se como titulante uma solução padrão de iodato de potássio (padrão primário) em presença de excesso de iodeto (iodatometria). Esta solução é estável e libera iodo em presença de ácido forte:



O iodo formado, reage com a espécie redutora da amostra formando iodeto. No processo global, o número de oxidação do iodo varia de +5 (IO_3^-) para -1 (I), ou seja, são envolvidos 6 elétrons.

O ponto final na iodimetria é detectado utilizando-se amido como indicador. Uma suspensão aquosa de amido quando adicionada a uma solução que contenha traços de íon triiodeto, produz intensa coloração azul devido à adsorção do íon triiodeto pelas macromoléculas coloidais do amido. O amido é formado por dois constituintes: amilose e a amilopectina. A amilose forma um complexo de adsorção com o I_3^- de cor azul intensa e a amilopectina, de cor violácea, sendo este último mais estável e indesejável por não apresentar um comportamento reversível.



MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e soluções

Os padrões de cloro livre foram preparados utilizando o reagente hipoclorito de sódio marca VETEC Química Fina, (hipoclorito de sódio 4-6% P.A., PM: 74,44g.mol⁻¹,

1L = 1,12 Kg código 1019.06 - frasco de 1L), diluídos com água destilada e deionizada para uma concentração de 0,5 %, conforme estudos feitos por SIQUEIRA, 2000,.

Nos testes utilizando o espectrofotômetro DR2500, foi utilizado o reagente específico do equipamento para a análise de cloro livre: DPD Free Chlorine powder pillow, marca HACH, código 14070-99, pacote com 100 unidades.

Equipamento

Foi utilizado um espectrofotômetro HACH modelo DR 2500, com faixa de leitura entre 365 a 880nm, com seleção automática de comprimento de onda em função do método utilizado; caminho óptico de 2,5 cm; sistema óptico concêntrico para espectroscopia multicanal; precisão fotométrica de $\pm 0,005$ Abs na faixa de 0,0 a 0,5 Abs e $\pm 1\%$ na faixa de 0,5 a 2,0 Abs (HACH, 2004), utilizando o programa interno número 88 (Método 10069 – DPD Method HR – faixa de 0,1 a 10,0 mg.L⁻¹ como Cl₂) para análise de cloro livre, (HACH, 2003).

Preparo das amostras

Os padrões de cloro livre utilizados no experimento foram obtidos a partir da solução padrão de hipoclorito de sódio 0,5% (preparado considerando o ponto médio do intervalo da concentração do reagente P.A. 4-6%, e transferido quantitativamente 10 mL do reagente para um balão volumétrico de 100 mL, avolumado com água destilada e desmineralizada). O padrão obtido de 0,5 % representará 5000 mg.L⁻¹ de cloro livre. Deste padrão preparado,

Do padrão de 5000 mg.L⁻¹ foi transferido quantitativamente 20 mL para um balão de 1000 mL, avolumado com água destilada e desmineralizada, assim obtendo 1000 mL de uma solução padrão de 100 mg.L⁻¹ de cloro livre. Desta solução preparou-se padrões de trabalho, com concentração que variou de 0 a 10 mg.L⁻¹ de cloro livre em balões de 200 mL, representados na Tabela 1.

Os padrões de trabalho, foram executados ensaios em triplicata nos padrões de trabalho, pelo método número 88 do espectrofotômetro DR2500, seguindo a metodologia 10069 – DPD Method HR – faixa de 0,1 a 10,0 mg.L⁻¹ como Cl₂, do manual de procedimentos HACH Company: Model DR/2500, 2003, com base nas metodologias analíticas propostas no “*Standard methods for the examination of water and wastewater*”, APHA, 1999.

Tabela 1: Preparo das Soluções de Trabalho, Partindo da Solução Padrão de 100 mg.L⁻¹.

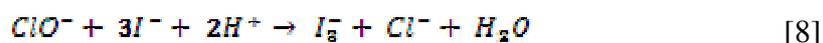
Concentração da Solução de Trabalho (mg.L ⁻¹)	Volume do padrão de 100 mg.L ⁻¹ (mL)	Volume de Água (mL)
0	0	200
1	2	198
2	4	196
3	6	194
4	8	192
5	10	190
6	12	188
7	14	186
8	16	184
9	18	182
10	20	180

Metodologia proposta a ser adotada em sala de aula

Paralelamente à metodologia analítica no espectrofotômetro, foi feita a análise no método colorimétrico proposto.

Princípio do método

O teor de cloro livre na água baseia-se na reação de oxi-redução do cloro livre com o iodo, que em meio ácido, gera o íon triiodeto que reage com a goma de amido, formando um complexo azul, proporcional à concentração de cloro livre presente na amostra, como demonstrado na Equação 8.



Neste caso, quanto maior for a concentração de cloro livre, mais intensa será a formação do complexo azul escuro.

Obtenção do material:

Os materiais experimentais para os testes do método alternativo foram 2 (duas) marcas diferentes de Xarope para tosse de iodeto de potássio³ (100 mg/5ml), indicado como expectorante para o tratamento sintomático das infecções respiratórias e suas manifestações: bronquites, traqueobronquites, asma brônquica; amido de milho, vinagre branco comum (incolor), além de copos, conta-gotas e colheres comuns, facilmente encontrados em qualquer residência.

As análises foram feitas seguindo as seguintes etapas: I- transferir cerca de 100 mL do padrão de trabalho para um copo transparente (cerca de meio copo); II- adicionar 20 (vinte) gotas (aproximadamente 1,0 mL) do xarope de iodeto de potássio (100 mg/5mL), 10 gotas (aproximadamente 0,5mL) de vinagre branco e uma pitada de amido de milho; III-agitar e aguardar 1 minuto para o desenvolvimento da cor.

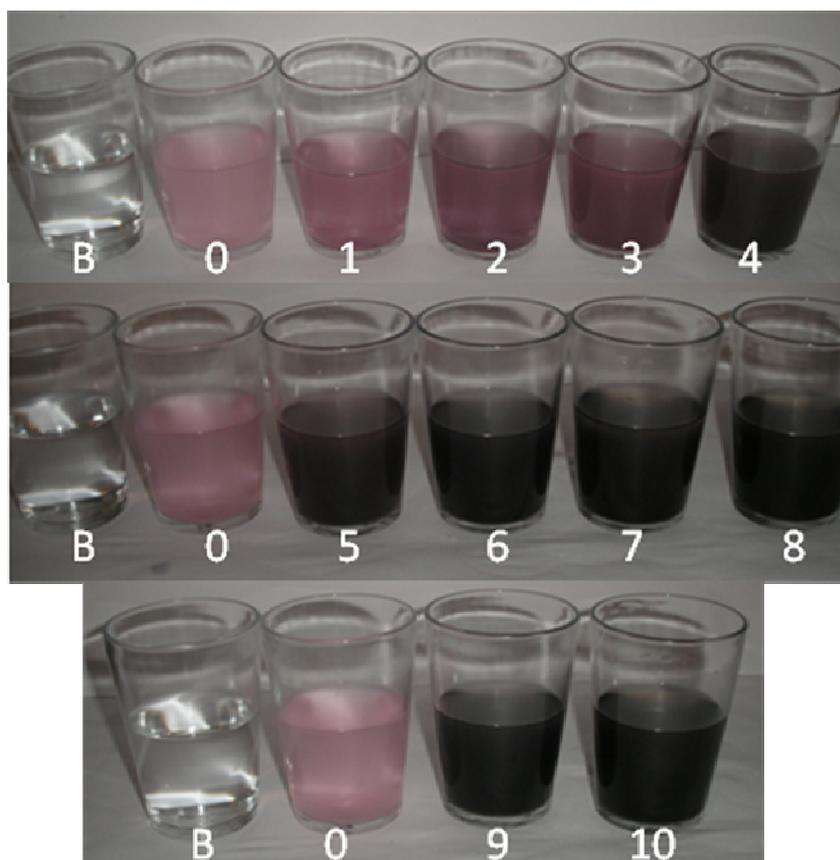


Figura 2 – Variação da Coloração, em Função da Concentração de Cloro Livre. Os números representam a concentração, em mg.L^{-1} , de Cloro livre em cada solução. B- branco.

³ Os xaropes utilizados possuem formulações específicas, porém contam com o mesmo princípio ativo e o mesmo tipo de corante (vermelho Bordeaux), que torna a coloração do xarope avermelhado.

A cor desenvolvida foi proporcional à concentração de cloro livre presente na amostra. Como a solução possui coloração rósea, e a formação do complexo triiodeto que reage com a goma de amido forma coloração que varia do azul até o marrom, o resultado variou da coloração rósea até azul amarronzado, conforme ilustrado na Figura 2.

RESULTADOS

Os resultados das análises nos padrões, pelo método espectrofotométrico e pelo método colorimétrico proposto encontram-se na Tabela 4.

Tabela 2: Resultado das Análises de Cloro Livre nos Padrões.

<i>Concentração do Padrão</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Análise no Espectrofotômetro</i>			<i>Coloração no Método Proposto</i>
	1	2	3	
0	0,0	0,0	0,0	Róseo
1	1,1	1,2	1,2	Lilás
2	2,3	2,2	2,3	Arroxeadada
3	3,4	3,4	3,4	Roxo
4	4,5	4,4	4,5	Roxo Amarronzado
5	5,6	5,5	5,6	Roxo Amarronzado com Precipitado
6	6,7	6,6	6,6	Castanho com precipitado Azul
7	7,7	7,8	7,7	Marrom com precipitado Azul
8	9,0	8,9	9,0	Marrom com precipitado Azul
9	10,0	10,1	10,1	Marrom com precipitado Azul
10	10,9	11,1	11,2	Marrom com precipitado Azul

VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para validação do método utilizou-se três séries de análises, e comparando os resultados encontrados no espectrofotômetro com a variação de cor obtida no teste, considerando-se uma especificação ideal de cloro livre na água de 1,0 mg.L⁻¹.

A análise das amostras de água com teor entre 1,0 e 4,0 mg.L⁻¹ de Cl₂.livre apresentou uma variação de coloração homogênea, com adições de tons azulados à coloração rósea do reagente. A análise das amostras de água com teor de cloro livre acima de 4,0 mg.L⁻¹ começaram a tender para o marrom e muitas vezes com precipitados, o que não permitia uma leitura precisa da cor, limitando o método à um limite máximo de 4,0 mg.L⁻¹ de Cl₂.livre.

CONCLUSÃO

Embora seja possível utilizar metodologias analíticas mais precisas para a análise de cloro residual em água, estes métodos muitas vezes onerosos ou utilizam reagentes químicos com certo grau de toxicidade. Com base nos resultados das amostras analisadas podemos afirmar que o método é suficientemente sensível para a verificação do teor de cloro livre na água até a concentração de 4,0 mg.L⁻¹. Concluimos ainda, que é possível utilizar o sistema proposto em salas de aula, para verificar se o teor de cloro livre na água está dentro dos padrões aceitáveis para o consumo, conforme preconizado pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

Cabe lembrar que o método desenvolvido é para ser utilizado em uma verificação preliminar da concentração de cloro residual em águas de abastecimento, não sendo considerado como uma metodologia a ser adotada na certificação da qualidade da água.

É possível ter um sistema para verificar se a quantidade de cloro presente na água é a ideal, sistematizando uma tabela de coloração para ser utilizada em águas cloradas, conforme proposto na Tabela 5, a seguir.

Tabela 3: Interpretação do Teste para Verificação do Teor de Cloro Livre:

Cor Obtida	Concentração Estimada (mg.L⁻¹)	Interpretação
<i>Rósea</i>	0,0	Ausência de cloro livre. A água está imprópria para o consumo devido à possibilidade de estarem presentes microrganismos patogênicos.
<i>Tons de Lilás</i>	1,0	Concentração ideal para o consumo.
<i>De Roxo a Marrom</i>	Acima de 3,0	A água está com excesso de cloro livre. Não está própria para o consumo.

Assim, pretendemos que este teste possa vir a se tornar uma importante ferramenta, tanto no ensino de ciências quanto, efetivamente, no uso diário de populações que necessitem utilizar o cloro de uso comercial para purificar a água.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20.ed. Washington: APHA, 1999

AZEVEDO NETO, José M. et al – **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água** – segunda edição – Volumes I e II – Tratamento de Água – São Paulo: CETESB. 1977.

BRASIL, 2004. Ministério da Saúde. Portaria 518 de 24 de março de 2004. **Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano**. Brasília.

BRASIL, 2005. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Brasília.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA): **The History of Drinking Water Treatment**. United States, Office of Water. 2000

HACH Company: **Model DR/2500 Laboratory Spectrophotometer: Instrument manual**. United States. 2004

HACH Company: **Model DR/2500 Laboratory Spectrophotometer: Procedure manual**. United States. 2003

SANCHES, S.M, SILVA, C. H. T., VIEIRA, E.M.. **Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água**. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. Nº 17, pgs 8 a 12 MAIO 2003

SIQUEIRA, Evandro L. **Estabilidade química da solução de hipoclorito de sódio a 0,5% p/v**. *Rev. Ecler Endodontics* [online]. 2000, vol.2, n.3. ISSN 1516-4055.

SYMONS JM, STEVENS AA, CLARK RM, GELDREICH EE, Love OT, DeMARCO J. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Cincinnati: EPA; 1981. p. 10-22. [EPA/600/2-81/156]

TITO BORGES, J.; ALBERICI, R.M.; GUIMARÃES, J.R.; EBERLIN, M.N.; LINDNER, A. **Avaliação da formação de trihalometanos em águas de abastecimento utilizando-se a técnica analítica MIMS (membrane introduction mass spectroscopy)**. In: XXVII Congresso interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES: Porto Alegre, 2000.

TITO BORGES, J. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos**. 2003. 171f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TOMINAGA, Maria Y and MIDIO, Antonio F. **Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada**. *Rev. Saúde Pública* [online]. 1999, vol.33, n.4, pp. 413-421. ISSN 0034-8910.

VOGUEL, Arthur I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

VOGUEL, Arthur I. **Textbook of quantitative chemical analysis**. 5th ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1989.