

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE HIPOCLORITO EM  
ALVEJANTES E CLORO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO  
EMPREGANDO SISTEMA EM FLUXO POR MULTICOMUTAÇÃO E  
CÉLULAS CONVENCIONAL E DE LONGO CAMINHO ÓPTICO**

**Fernanda Helena Salami\***

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos à obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração em QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho**

**\*Bolsista CAPES**

São Carlos – SP  
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S159de

Salami, Fernanda Helena.

Determinação espectrofométrica de hipoclorito em alvejantes e cloro em águas de abastecimento empregando sistema em fluxo por multicomutação e células convencional e de longo caminho óptico / Fernanda Helena Salami -- São Carlos : UFSCar, 2008.

73 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

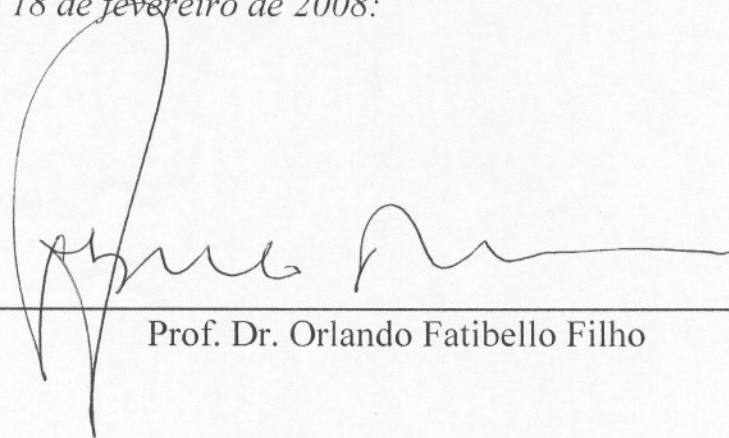
1. Métodos ópticos. 2. Análise por injeção e fluxo. 3. Multicomutação. 4. FIA (Flow Injection Analysis). 5. Espectrofotometria. I. Título.

CDD: 543.085 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado**

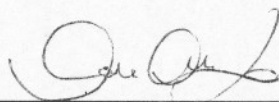
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Fernanda Helena Salami** realizado em 18 de fevereiro de 2008:*



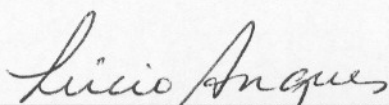
---

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



---

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



---

Prof. Dr. Lucio Angnes

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, Sergio e Eleni, pelo carinho e amor incondicional, apoiando sempre minhas escolhas. Muitas vezes, vocês abriram mão de seus sonhos para verem realizados os meus. Amo vocês!

## AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por sempre estar presente em minha vida.

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho, pela orientação e, também, pela compreensão, nos momentos difíceis por que passei durante a execução deste trabalho. Obrigada por ter acreditado em mim!

À Prof. Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira e ao Prof. Dr. Lúcio Angnes, pela participação na banca de defesa e pelas valiosas sugestões.

À Viviane e ao Luíz Humberto, pela amizade, conselhos e ajuda na parte experimental deste trabalho.

Ao Geiser, pela amizade, companheirismo e pela constante presença nos momentos (tão necessários!) de descontração.

Ao Davi e à Ligia, pela contribuição na parte estatística deste trabalho e, também, pelo carinho. Vocês são muito importantes para mim!

À Teresinha, pela revisão gramatical.

Aos meus irmãos, Caren, Roberto e Ligia, por fazerem parte dos melhores momentos da minha vida.

Ao meu sobrinho Lucas, pelos finais de semanas de alegria e muita risada.

Aos amigos do LABBES, pela divertida convivência.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

<b>Capítulo I – Introdução</b> .....	1
1- Introdução.....	2
1.2 Objetivos.....	3
<b>Capítulo II – Fundamentos teóricos</b> .....	4
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1 Descrição e determinação dos analitos.....	5
2.1.1 Hipoclorito de sódio.....	5
2.1.1.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes.....	8
2.1.2 Cloração de águas.....	10
2.1.2.1 Cloro livre.....	11
2.1.2.2 Determinação de cloro em águas.....	15
2.2 Técnicas Analíticas.....	21
2.2.1 Sistema de análise em fluxo com célula de longo caminho óptico e multicomutação.....	21
<b>Capítulo III – Procedimento Experimental</b> .....	24
3. Procedimento experimental.....	25
3.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes, e cloro em águas de abastecimento.....	25
3.1.1 Equipamentos e acessórios para determinação de hipoclorito em alvejantes.....	25
3.1.1.1 Programa para controle e aquisição dos dados.....	28
3.1.2 Equipamentos e acessórios para determinação de cloro em águas de abastecimento.....	31
3.1.2.1 Programação.....	32
3.2 Diagrama de fluxo e procedimento.....	35
3.3 Reagentes e soluções.....	40
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussão</b> .....	43
4. Resultados e discussão.....	44
4.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes, utilizando o sistema em fluxo e multicomutação.....	44
4.1.1 Estudo dos parâmetros físicos e químicos do sistema em fluxo (FIA).....	44
4.1.2 Estudo de interferentes em potencial.....	48

4.1.3 Estudo da repetibilidade e freqüência analítica.....	49
4.1.4 Curva analítica.....	49
4.1.5 Análise das amostras.....	50
4.2 Determinação de cloro em águas de abastecimento, utilizando-se o sistema em fluxo com longo caminho óptico e multicomutação.....	53
4.2.1 Estudos dos parâmetros físicos e químicos do sistema FIA-LCO.....	53
4.2.2 Estudos de interferentes em potencial.....	57
4.2.3 Estudo da repetibilidade e freqüência analítica.....	57
4.2.4 Curva analítica.....	58
4.2.5 Análise das amostras.....	59
<b>Capítulo V – Conclusões</b> .....	63
5. Conclusão.....	64
Referências Bibliográficas.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Qualidade da água da cidade de São Carlos-SP, no ano de 2006.....	14
Tabela 2.2 Potenciais padrão de redução de cloro gasoso, ácido hipocloroso e íons hipoclorito a 27°C.....	14
Tabela 4.1 Parâmetros otimizados para o sistema FIA, na determinação de hipoclorito em alvejantes.....	48
Tabela 4.2 Porcentagem de recuperação do analito estudado (hipoclorito), na presença de alguns íons.....	48
Tabela 4.3 Concentração de hipoclorito para ambos os métodos.....	51
Tabela 4.4 Tabela comparativa de métodos desenvolvidos para determinação de hipoclorito em alvejantes.....	52
Tabela 4.5 Parâmetros otimizados do sistema FIA-LCO, para determinação de cloro em águas de abastecimento.....	56
Tabela 4.6 Porcentagem de recuperação do analito estudado (cloro), na presença de alguns íons.....	57
Tabela 4.7 Concentração de cloro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) obtida em ambos os métodos.....	60
Tabela 4.8 Tabela comparativa das figuras de mérito, obtidas pelo método desenvolvido e por outros encontrados na literatura, para determinação de cloro em águas de abastecimento.....	61



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Decomposição do hipoclorito de sódio em função da concentração inicial.....	5
Figura 2.2 Decomposição do hipoclorito de sódio em função da temperatura (20 °C e 40 °C respectivamente).....	6
Figura 2.3 Comportamento do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito, com a variação de pH. (Temp. 20 °C).....	13
Figura 2.4 Oxidação da orto-tolidina, formando uma imino-quinona.....	15
Figura 2.5 Oxidação do DPD e seu produto estabilizado por ressonância.....	16
Figura 3.1 Representação dos circuitos eletrônicos empregados para o acionamento das válvulas solenóides.....	26
Figura 3.2 Esquema do sistema usado na determinação de hipoclorito em alvejantes.....	27
Figura 3.3 Representação dos equipamentos que foram empregados para medidas espectrofotométricas, na determinação de hipoclorito em alvejantes.....	27
Figura 3.4 Tela de interface com o usuário.....	30
Figura 3.5 Diagrama do sistema usado na determinação de cloro, em águas de abastecimento.....	32
Figura 3.6 Representação dos equipamentos que foram empregados para medidas espectrofotométricas, na determinação de cloro em águas de abastecimento.....	32
Figura 3.7 Tela de interface com o usuário.....	34
Figura 3.8 Diagrama do sistema em fluxo, para determinação de hipoclorito em alvejantes.....	36
Figura 3.9 Fotografia do sistema em fluxo, proposto para a determinação de hipoclorito em alvejantes.....	37
Figura 3.10 Diagrama do sistema em fluxo, para determinação de cloro em águas de abastecimento.....	38
Figura 3.11 Fotografia do sistema FIA-LCO, usado para a determinação de cloro em águas de abastecimento.....	39
Figura 3.12 Foto do kit DPD colorimétrico, utilizado neste trabalho e também nas estações de tratamento de água (inclusive na CETESB), para	

determinação de cloro em águas de abastecimento.....	40
Figura 4.1 Efeito do pH da solução carregadora sobre o sinal analítico.....	44
Figura 4.2 Efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico.....	45
Figura 4.3 Efeito do tempo de amostragem sobre o sinal analítico.....	45
Figura 4.4 Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal de absorbância.....	46
Figura 4.5 Efeito da concentração do(DPD) sobre o sinal analítico.....	47
Figura 4.6 Efeito do volume da solução de EDTA sobre o sinal analítico.....	47
Figura 4.7 Estudo da repetibilidade do hipoclorito ( $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), $n=10$ , (RSD=1,4%).....	49
Figura 4.8 Curva analítica obtida para determinação de hipoclorito em alvejantes.....	50
Figura 4.9 Sinais transientes das soluções padrão e das amostras em triplicatas.....	51
Figura 4.10 Gráfico proposto por Bland e Altman.....	52
Figura 4.11 Efeito da concentração da solução carregadora (ácido fosfórico) sobre o sinal analítico.....	54
Figura 4.12 Efeito da vazão sobre o sinal analítico.....	54
Figura 4.13 Efeito do tempo de amostragem sobre o sinal analítico.....	55
Figura 4.14 Efeito do sinal analítico sobre o comprimento da bobina helicoidal.....	55
Figura 4.15 Efeito do sinal analítico sobre a concentração do reagente orto-Tolidina.....	56
Figura 4.16 Estudo da repetibilidade do cloro ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), $n=15$ , (RSD=1,0%).....	58
Figura 4.17 Curva analítica obtida para determinação de cloro em águas de abastecimento.....	58
Figura 4.18 Sinais transientes das soluções padrão e das amostras, em triplicatas.....	59
Figura 4.19 Gráfico de Bland e Altman.....	60

## RESUMO

A determinação espectrofotométrica de hipoclorito em alvejantes, utilizando análise por injeção em fluxo e multicomutação é proposta neste trabalho. Nesse sistema, sulfato de N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) reage com hipoclorito, sendo o produto resultante monitorado em 515 nm. O sistema proposto apresentou curva analítica linear no intervalo de concentração de hipoclorito de  $2,68 \times 10^{-5}$  a  $1,88 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (2 a 14 mg L<sup>-1</sup>) usando-se a célula de 1 cm de caminho óptico, com um limite de detecção de  $6,84 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (0,51 mg L<sup>-1</sup>), frequência analítica de 45 determinações por hora e desvio padrão relativo de 1,4 % (n = 10). A recuperação do analito variou de 97% a 102,5%. Os resultados obtidos para hipoclorito, em seis amostras de alvejantes, de acordo com o procedimento proposto, foram concordantes com aqueles obtidos quando se empregou um método padrão (titulação iodométrica), com um nível de confiança de 95 %. Em outra etapa, foi proposta a determinação de cloro em águas de abastecimento por espectrofotometria em fluxo com longo caminho óptico (100 cm) e multicomutação. Nesse sistema, dicloridrato de orto-tolidina (3,3'-dimetilbenzidina) reage com cloro, sendo o produto resultante monitorado em 438 nm. A curva analítica foi linear no intervalo de concentração de cloro de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $2,01 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,1 a 1,5 mg L<sup>-1</sup>), com um limite de detecção de  $9,4 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (0,007 mg L<sup>-1</sup>). A frequência analítica foi de 45 determinações por hora e desvio padrão relativo de 1,03 % (n = 15). A recuperação do analito variou de 96,8% a 104,6%. Os resultados obtidos para cloro, em seis amostras de águas de abastecimento da cidade de São Carlos-SP, de acordo com o procedimento proposto, foram concordantes com aqueles obtidos quando se empregou o método utilizado pela CETESB (DPD colorimétrico), com um nível de confiança de 95 %. O sistema de longo caminho óptico é constituído por um tubo de Teflon AF2400<sup>®</sup> fluoropolímero amorfo, de um metro de comprimento, com índice de refração inferior ao da água. Esse tubo serve como guia de onda, minimizando, assim, perdas de radiação. Os sistemas propostos propiciaram melhor desempenho analítico, diminuindo o consumo de reagentes e, principalmente, a produção de resíduos.

## ABSTRACT

A multicommutation flow system for the spectrophotometric determination of hypochlorite in bleaching products using a cell with pathlength of 1 cm is proposed in this work. In this system, N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reacts with hypochlorite and the product was monitored at 515 nm. The analytical curve for hypochlorite was linear in concentration range from  $2.68 \times 10^{-5}$  to  $1.88 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (2 to 14 mg L<sup>-1</sup>) with a detection limit of  $6.84 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (0.51 mg L<sup>-1</sup>). The sampling rate of 45 h<sup>-1</sup> and a relative standard deviation of 1.4 % (n = 10), were obtained. The recovery of this analyte ranged from 97% to 102.5%. The results found for six bleaching products using the proposed multicommutated flow system agreed with those data obtained using a reference method (iodometric titration) at the 95 % confidence level. A multicommutation flow system for the spectrophotometric determination of chlorine in water samples using a cell with 100 cm of pathlength is also proposed in this work. In this system, dichloridrate orto-Tolidine (3,3-dimethyl bencidine) reacts with chlorine and the product was monitored at 438 nm. The analytical curve for hypochlorite was linear in the concentration range from  $1.34 \times 10^{-6}$  to  $2.01 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0.1 to 1.5 mg L<sup>-1</sup>) with a detection limit of  $9.4 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> ( $7.0 \times 10^{-3}$  mg L<sup>-1</sup>). The sampling rate of 45 h<sup>-1</sup> and a relative standard deviation of 1.0 % (n = 15), were obtained. The recovery of this analyte ranged from 96.8% to 104.6%. The results found for six water samples from São Carlos city using the proposed method agreed with those data obtained using the method used by CETESB (Kit DPD colorimetric) at the 95 % confidence level. The long pathlength optic system is composed by amorphous fluoropolymeric Teflon AF2400<sup>®</sup> tube with a 100 cm of length and refraction index smaller than the water one that was used as wave guide, aiming to minimize radiation losses. Finally, flow system involving multicommutation was developed to increase analytical features, decrease the reagents consumption and residual production.

**CAPÍTULO I**  
**INTRODUÇÃO**

## 1. Introdução

A Química tem grande importância na vida das pessoas, sendo responsável por inúmeros produtos importantes, tais como medicamentos, combustíveis, materiais sintéticos, alimentos, etc. No entanto, atividades industriais, trazem, muitas vezes, graves prejuízos à natureza e ao próprio homem.

A água constitui um elemento essencial à vida animal e vegetal. Seu papel no desenvolvimento da civilização é reconhecido desde os tempos mais remotos. Hipócrates (460-377 a.C.) já afirmava ser muito grande a influência da água sobre a saúde<sup>1</sup>.

O homem precisa de água de qualidade adequada e em quantidade suficiente não só para proteção de sua saúde como também para o seu desenvolvimento econômico.

Muitas vezes, atividades industriais geram resíduos que são descartados, sem tratamento, nas redes de esgotos e rios próximos ao local do desenvolvimento de pesquisas e/ou da produção industrial, acarretando graves conseqüências para regiões vizinhas ou até mesmo para aquelas distantes do local do descarte. No Brasil, a CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico), e, nos Estados Unidos, a EPA (Environmental Protection Agency) são órgãos reguladores que tentam controlar o descarte dos resíduos, limitando quantidades e concentrações tóxicas à fauna e flora e também ao homem. Na literatura, existem métodos (e muitos estão sendo estudados), além dos oficiais, capazes de detectar concentrações cada vez menores de tais compostos<sup>2</sup>.

Os procedimentos analíticos devem apresentar facilidade de execução, boa sensibilidade, seletividade, alta frequência de amostragem e baixa produção de resíduos com nula ou baixa toxicidade. Devem, enfim, ser adequados para solucionar problemas que métodos propostos na literatura não foram capazes de resolver, ou são demorados e caros.

Utilizar e fazer a Química de maneira a conseguir bons resultados é agir de modo a não gerar subprodutos que podem ser mais tóxicos do que aqueles estudados em muitas pesquisas.

## 1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram: a) desenvolver um método de análise por injeção em fluxo (FIA), envolvendo multicomutação com detecção espectrofotométrica e célula convencional, para a determinação de hipoclorito em águas sanitárias (alvejantes), utilizando-se sulfato de N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) como reagente cromogênico; b) desenvolver um sistema de análise por injeção em fluxo, com célula de longo caminho óptico (FIA-LCO) e multicomutação com detecção espectrofotométrica, para a determinação de cloro em águas de abastecimento, usando-se a orto-Tolidina (3,3'-dimetilbenzidina) como reagente cromogênico.

**CAPÍTULO II**  
**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**



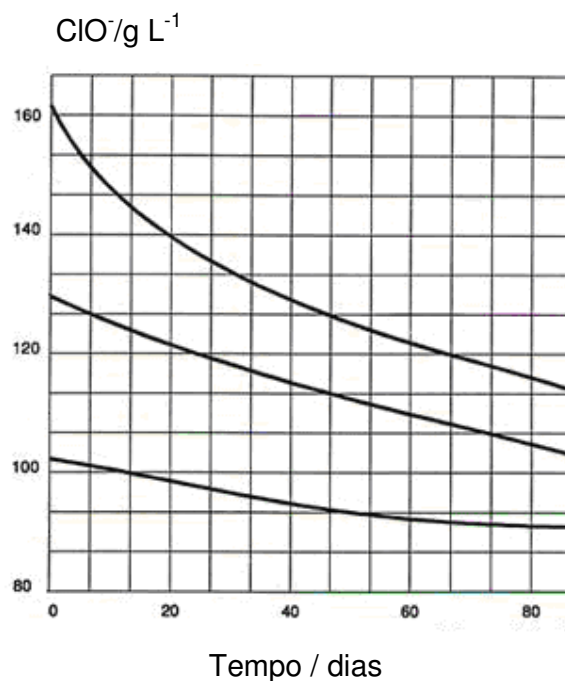
## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1 Descrição e determinação dos analitos

#### 2.1.1 Hipoclorito de sódio

O hipoclorito de sódio tem fórmula química  $\text{NaClO}$ . É um produto instável e, por isso, decompõe-se. No entanto, tomando-se os devidos cuidados, a taxa de decomposição pode ser reduzida.

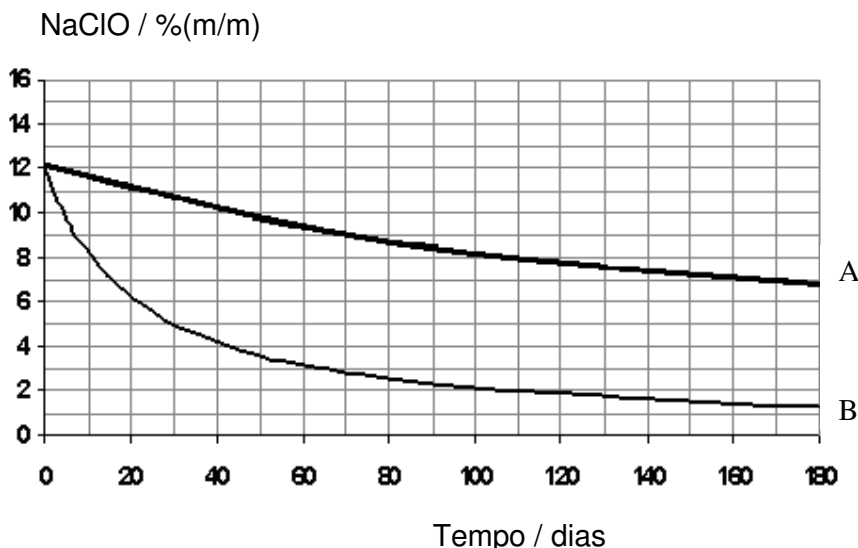
Alguns fatores, tais como concentração inicial, temperatura, etc., contribuem para a decomposição do hipoclorito de sódio, sendo que a consequência imediata é a diminuição do teor de cloro ativo ou hipoclorito. Quanto maior for essa concentração, maior será sua decomposição inicial (Figura 2.1)<sup>3</sup>.



**Figura 2.1** Decomposição do hipoclorito de sódio em função da concentração inicial.

A temperatura tem forte influência na decomposição do composto; é preciso, portanto, que a estocagem seja feita em local coberto, fresco, arejado e sem incidência de luz solar.

A Figura 2.2 mostra a influência da temperatura sobre a decomposição do hipoclorito de sódio (NaClO)<sup>4</sup>.

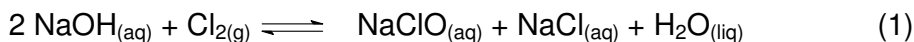


**Figura 2.2** Decomposição do hipoclorito de sódio em função da temperatura (A) 20°C e B) 40°C respectivamente).

Como pode ser observado nessa figura, um aumento da temperatura (de 20°C para 40°C) proporcionou um aumento acentuado da decomposição do hipoclorito de sódio.

Hipoclorito de sódio (NaClO) é muito usado como agente de limpeza doméstica e desinfetante, sendo encontrado no mercado em solução com concentração variando de 2,0 % a 2,5 % m/m (21200 a 26500 mg L<sup>-1</sup>).

A água sanitária ou alvejante é uma solução de hipoclorito de sódio obtida a partir da passagem do gás cloro por uma solução de hidróxido de sódio (equação 1)<sup>5</sup>.



Os alvejantes são destinados ao branqueamento de tecidos e desinfecção em geral de superfícies, eliminando germes e bactérias, evitando, assim, o aparecimento de doenças causadas pela falta de limpeza nos ambientes, como casas e hospitais.

Esses produtos são instáveis, sendo necessário o controle periódico de sua concentração, a fim de se ajustar às dosagens estabelecidas pela legislação.

Esse é o motivo pelo qual a determinação do hipoclorito nos alvejantes é uma tarefa rotineira <sup>5,6</sup>.

Os alvejantes só podem ser comercializados com registro na Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), órgão responsável pela regulamentação de saneantes ou domissanitários que, periodicamente, realiza fiscalizações com o objetivo de verificar se as empresas estão obedecendo às regras de fabricação e aos rigorosos controles de qualidade.

Uma quantidade menor de hipoclorito do que a estabelecida pela legislação prejudicará o consumidor, pois a ação da água sanitária não será eficiente, já que o hipoclorito é o princípio ativo desse produto. Por outro lado, quantidades de hipoclorito acima do permitido podem levar a uma intoxicação mais pronunciada do usuário do produto, uma vez que a concentração de cloro liberado na forma de gás é maior.

A Anvisa define o intervalo de concentração de hipoclorito entre 1,75% e 2,75 % m/m, para fins de registro<sup>7</sup>.

A análise realizada em amostras de água sanitária justifica-se por tratar-se de um produto de consumo intensivo e extensivo pela população, independentemente do nível social. Além disso, seu uso, de forma diversa à indicada no rótulo ou com características diferentes das avaliadas pela legislação específica, pode oferecer risco à saúde e segurança do consumidor.

Outro fator importante dessa fiscalização é minimizar a concorrência desleal e coibir os riscos ao consumidor devido à incidência de venda de água sanitária clandestina.

Segundo estudos da FIPE (Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas), em 2001, a produção informal de água sanitária foi estimada em 37,4%, no município de São Paulo, e 42 %, no mercado nacional <sup>8,9</sup>.

O Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) solicitou ao Ceatox (Centro de Assistência Toxicológica) do Hospital das Clínicas do Estado de São Paulo um levantamento estatístico sobre o número de atendimentos hospitalares devido à intoxicação com água sanitária, verificando-se que a média mensal foi de 54 casos<sup>7</sup>. Em relação aos produtos clandestinos, o tratamento para desintoxicação é ainda mais difícil porque não há informações sobre os componentes da fórmula e que procedimentos devem ser adotados. Além disso, nas águas sanitárias clandestinas, podem existir corantes, utilizados para tornar o

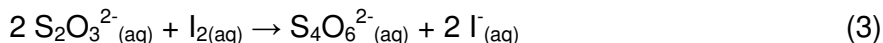
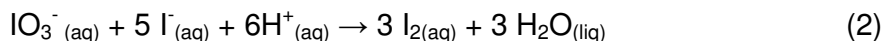
produto mais atrativo, sendo alguns prejudiciais à saúde. Esses produtos podem, ainda, ser alvo de consumo por crianças devido à sua coloração e ao tipo de garrafa – normalmente de refrigerante (garrafa tipo PET) – onde são colocados<sup>8,9</sup>.

### 2.1.1.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes

O procedimento utilizado pelos órgãos de fiscalização, para determinação de hipoclorito em alvejantes, é a titulação iodométrica, método estabelecido pelo Standard Methods (AWWA)<sup>10</sup>.

Esse procedimento é muito trabalhoso e demorado, pois é necessária a padronização do sal pentahidratado de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que serve como titulante para as análises dos alvejantes.

Normalmente, a solução de tiosulfato é padronizada pelo método iodométrico, utilizando como padrão primário iodato de potássio ( $\text{KIO}_3$ ). Esse sal, em meio pouco acidulado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), oxida quantitativamente o iodeto a iodo ou triiodeto (equação 2), e este é titulado com a solução de tiosulfato (equação 3)<sup>11</sup>.



Nessa titulação, o amido é usado como indicador, pois forma um complexo com  $\text{I}_2$  de coloração azul intensa. O mecanismo de formação do complexo colorido não é conhecido. O iodo pode ser detectado pelo amido mesmo numa concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Porém, o complexo amido- $\text{I}_2$  apresenta baixa solubilidade e, por isso, deve ser adicionado na solução do analito pouco antes do ponto de equivalência, onde a concentração do iodo é baixa<sup>12,13</sup>.

Depois de padronizado, o tiosulfato é usado para análise dos alvejantes. Além disso, há um gasto de quantidades muito grande de reagentes,

para cada análise, além de ser necessário um volume de 50,0 mL da amostra, por análise.

Gengan e Jonnalagadda<sup>14</sup>, em 2005, desenvolveram um método espectrofotométrico com  $\text{KMnO}_4$ , para determinação de hipoclorito em produtos alvejantes. Esse método envolve a reação do hipoclorito com óxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) em pH 6,5. A linearidade da curva analítica variou de  $2,5 \times 10^{-4}$  a  $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ( $18,62 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1,78 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Ramos *et al.*<sup>15</sup> propuseram um procedimento de análise por injeção em fluxo, para a determinação de hipoclorito em alvejantes com extratos de flores como reagente cromogênico. A mistura do hipoclorito com o extrato colorido de flores, em meio ácido, resulta em uma diminuição da cor inicial, que é proporcional à concentração de hipoclorito. A concentração do extrato de flores em excesso foi monitorada em um comprimento de onda de 526 nm, sendo a curva analítica linear na faixa de concentração de  $1,45 \times 10^{-3}$  a  $8,60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $108,02$  a  $600,47 \text{ mg L}^{-1}$ ), o limite de detecção de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $11,18 \text{ mg L}^{-1}$ ), a frequência analítica de 80 determinações por hora e um desvio padrão relativo de 0,2%.

Um método baseado num sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), monitorado num comprimento de onda de 292 nm, foi desenvolvido por March e Simonet<sup>6</sup>. Esse procedimento consiste na decomposição do hipoclorito em cloreto e oxigênio molecular ( $2\text{ClO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ ), usando-se uma minicoluna contendo óxido de cobalto como catalisador. A frequência analítica foi de 12 determinações por hora, e a linearidade da curva de calibração foi de  $9,4 \times 10^{-4}$  a  $5,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $70,03$  a  $417,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), com um limite de detecção de  $1,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $9,98 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Um procedimento fotométrico, para a determinação de hipoclorito em amostras de alvejantes empregando N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) como reagente cromogênico, foi descrito por Borges e Reis<sup>16</sup>. O sistema de fluxo foi projetado com base no processo de multicomutação. O produto foi monitorado num comprimento de onda de 515 nm, sendo a da curva analítica linear no intervalo de concentração de NaClO de  $2,0 \times 10^{-4}$  a  $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $14,90$  a  $99,83 \text{ mg L}^{-1}$ ), o limite de detecção igual a  $6,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $4,49 \text{ mg L}^{-1}$ ), a frequência analítica de 20 determinações por hora e um desvio padrão relativo de 2,5%.

Mesquita e Rangel<sup>17</sup> desenvolveram um sistema para determinação espectrofotométrica de hipoclorito, usando um reagente cromogênico (o-dianisidina) de baixa toxicidade, por meio de um sistema de injeção seqüencial de difusão de

gás. Uma unidade de difusão de gás é usada para isolar o cloro livre da amostra, para evitar possíveis interferentes. Com pequenas mudanças operacionais, foram obtidas duas faixas lineares: uma, aplicada para cloro livre em amostras de águas, que foi de  $8,05 \times 10^{-6}$  a  $6,44 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,60 a 4,80 mg L<sup>-1</sup>), obtendo-se 15 determinações por hora, e uma outra, para determinação de hipoclorito em produtos alvejantes, que variou de  $6,30 \times 10^{-4}$  a  $2,52 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (47 a 188 mg L<sup>-1</sup>), resultando em 30 determinações por hora.

### 2.1.2 Cloração de águas

A desinfecção da água tem sido praticada há milênios, embora, antigamente, os princípios envolvidos nesse processo não fossem conhecidos. Existem indícios de que o uso de água fervida já era recomendado em 500 a.C., mas alguns historiadores julgam que essa prática era adotada desde o começo da civilização<sup>18</sup>.

No século XIX, enquanto se tentava provar a relação entre algumas doenças e sua transmissão por bactérias ou fungos, a idéia de que as doenças eram transmitidas por odores fétidos (miasmas) era bastante difundida na sociedade médica<sup>19,20</sup>.

A desinfecção da água e dos esgotos surgiu como uma tentativa de se controlar a propagação das doenças por meio dos odores<sup>21</sup>.

Os processos de desinfecção têm como objetivo a destruição ou inativação de organismos patogênicos, causadores de doenças, ou de outros organismos indesejáveis<sup>22</sup>.

Há registros do uso de hipoclorito de sódio, em 1823, como forma de eliminar os miasmas, e, depois, em 1831, durante a epidemia de cólera, na Europa. O hipoclorito, na época, era obtido como um subproduto da eletrólise do cloreto de sódio (NaCl).

Há citações do uso pioneiro de cloração em águas para abastecimento público, em 1896, experimentalmente em Louisville (Estados Unidos); em 1897, na Inglaterra e, em 1902, na Bélgica, pela aplicação da cal clorada (Ca(OCl)Cl) juntamente com sais de ferro como coagulantes<sup>23</sup>.

As evoluções dos processos de cloração sofreram modificações, bem caracterizadas a cada década<sup>24</sup>:

- 1908 a 1918 – início da cloração das águas com aplicação de uma pequena quantidade de cloro cujo residual não era conhecido.
- 1918 a 1928 – acentuada expansão no uso de cloro líquido, no entanto a quantidade de cloro residual ainda não era conhecida.
- 1928 a 1938 – uso de cloraminas (adição conjunta de amônia e cloro), de modo a se obter um teor residual de cloraminas. Ainda não eram empregados testes específicos para se determinarem os residuais de cloro.
- 1948 a 1958 – refinamento da cloração. A prática da cloração que apresenta os dois tipos de cloros (cloro livre e cloro combinado) desenvolveu-se baseada em controles bacteriológicos.

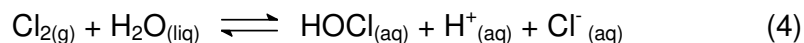
O uso de cloro no tratamento da água pode ter como objetivos a desinfecção (destruição dos microorganismos patogênicos) ou a oxidação (alteração das características da água pela oxidação dos compostos nela existentes) ou, ainda, ambas as ações ao mesmo tempo. A desinfecção é o objetivo principal e mais comum da cloração, o que acarreta, muitas vezes, o uso das palavras “desinfecção” e “cloração” como sinônimos<sup>25</sup>.

### 2.1.2.1 Cloro livre

O cloro livre, termo que designa o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito, é utilizado em estações de tratamento de águas de abastecimento público<sup>26</sup>. A cloração também é um processo muito importante nas indústrias de papel, alimento e borracha<sup>27</sup>.

Essa grande utilização deve-se ao seu elevado poder oxidante e biocida, principalmente do ácido hipocloroso<sup>28</sup>.

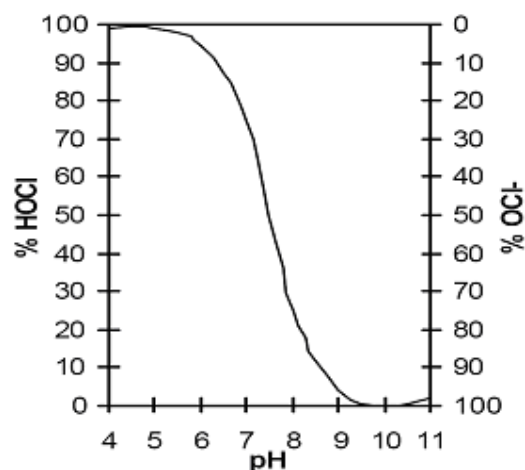
Em contato com a água, o cloro hidrolisa-se, formando os íons hidrogênio e cloreto e o ácido hipocloroso.



Como pode ser observado na equação 5, o ácido hipocloroso está em equilíbrio com o íon hipocloroso<sup>29</sup>.







**Figura 2.3** Comportamento do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito, com variação de pH. (Temp. 20°C).

Observando-se a curva, nota-se que, em pH entre 4,0 e 7,4, há predominância do ácido hipocloroso. Em valores de pH superior a 7,7, predomina o íon hipoclorito em equilíbrio.

No que diz respeito ao poder biocida do cloro livre, o mecanismo de desinfecção não está esclarecido totalmente, mas envolve a facilidade de penetração do ácido hipocloroso nas células bacterianas. O ácido hipocloroso (HOCl) possui uma atuação bactericida mais forte que o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>). Isso se deve à maior permeabilidade da membrana celular ao HOCl, por ser uma molécula neutra, do que ao íon OCl<sup>-</sup>. A toxidez aos microorganismos deve-se, principalmente, à cloração dos grupos NH e SH de suas proteínas. Para garantir uma concentração mais elevada de ácido hipocloroso, é necessário considerar o seu equilíbrio de dissociação. Ao aplicar o cloro na água, o pH ideal encontra-se em um valor ligeiramente inferior a 7 (solução ligeiramente ácida). Entretanto, trabalha-se com pH próximo a 7 para preservar as tubulações e equipamentos da corrosão e incrustações<sup>31</sup>.

A Portaria 518 do Ministério da Saúde exige que a água para consumo humano apresente concentrações iguais ou superiores a 0,2 mg L<sup>-1</sup> de cloro residual livre<sup>32</sup>.

A Tabela 2.1 mostra os parâmetros da avaliação da qualidade da água da cidade de São Carlos-SP, durante o ano de 2006, analisados pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE)

**Tabela 2.1** Qualidade da água da cidade de São Carlos-SP, no ano de 2006<sup>33</sup>.

Parâmetro de análise	Turbidez	Cor	Cloro	pH	Flúor	Colli. Total	Colli. Fecal
Unidade	uT	uH	mg L <sup>-1</sup>	-	mg L <sup>-1</sup>	-	-
VMP na Portaria 518	0 - 5	0 -15	0,5 - 2,0	6 - 9,5	0,6 - 0,8	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml
Jan	0,20	1	0,7	6,75	0,64	A	A
Fev	0,68	1	0,7	7,10	0,68	A	A
Mar	0,68	-	0,6	6,99	0,66	A	A
Abr	0,68	-	0,8	6,69	0,68	A	A
Mai	0,36	1	0,8	6,52	0,63	A	A
Jun	0,35	1	0,8	6,78	0,69	A	A
Jul	0,32	1	0,8	6,44	0,61	A	A
Ago	0,31	1	0,9	6,42	0,72	A	A
Set	0,34	1	0,9	6,28	0,67	A	A
Out	0,34	1	0,9	6,60	0,60	A	A
Nov	0,25	1	0,9	6,61	0,66	A	A
Dez	0,32	2	0,9	6,54	0,68	A	A

Na Tabela 2.2, são mostrados os potenciais de redução do ácido hipocloroso, cloro gasoso e íon hipoclorito.

**Tabela 2.2** Potenciais padrão de redução de cloro gasoso, ácido hipocloroso e íons hipoclorito, a 27°C.

Semi-reação	E/V
$\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	1,49
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1,36
$\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	0,88

Os valores elevados dos potenciais padrão de redução desses produtos garantem ao cloro livre grande aplicação no tratamento de águas no que tange à oxidação de produtos orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos que possuem odores desagradáveis. Eliminando-se esses odores, há melhora no processo de clarificação da água e redução de corrosão em tubulações<sup>23</sup>.

Em meados de 1970, começou-se a pesquisar a toxicidade do cloro livre sobre ecossistemas aquáticos, como, por exemplo, os efeitos dos produtos da oxidação de compostos orgânicos, principalmente os trihalometanos (clorofórmio, diclorobromometano, dibromoclorometano e tribromometano), sendo o clorofórmio o mais abundante e considerado carcinogênico<sup>20</sup>. Recentemente, outros processos de desinfecção têm sido estudados, entre os quais a ozonização, ação de UV, uso de iodo e  $\text{ClO}_2$ .

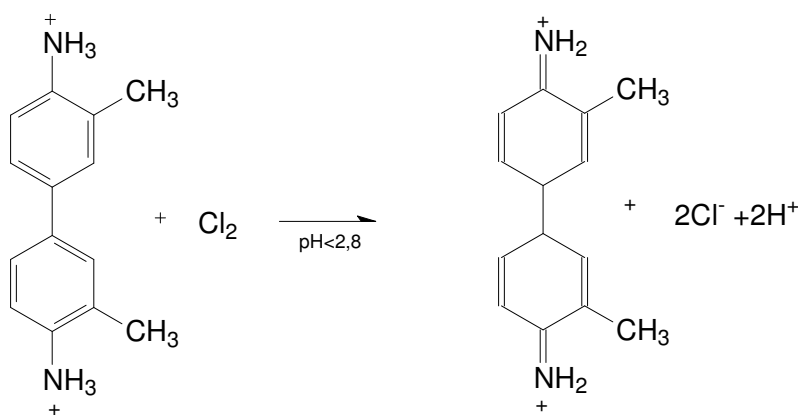
Compostos como  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (hipoclorito de cálcio diidratado),  $\text{NaClO}$  (hipoclorito de sódio),  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (cal clorada) e  $\text{Cl}_2$  são utilizados como fontes de ácido hipocloroso, em estações de tratamento de água<sup>34</sup>.

### 2.1.2.2 Determinação de cloro em águas

#### a) Método da orto-Tolidina

A orto-Tolidina (3,3'-dimetilbenzidina) é um sólido praticamente insolúvel em água, mas solúvel em etanol, éter e ácidos. Em 1913, foi introduzida como reagente para determinação qualitativa de cloro, e, em 1942, houve o primeiro procedimento para determinação colorimétrica quantitativa do mesmo<sup>35</sup>.

A determinação do cloro envolve a rápida oxidação da orto-Tolidina, formando uma imino-quinona (Figura 2.5). A cor do produto formado depende do pH do meio reacional (amarelo, na faixa de pH de 0,8 a 3,0; verde-azulado, em pH de 3,0 a 6,0; e marrom, em pH acima de 6,0).



**Figura 2.4** Oxidação da orto-Tolidina, formando uma imino-quinona<sup>36</sup>.

March *et al.*<sup>37</sup> desenvolveram um procedimento, em batelada e em fluxo, usando a orto-Tolidina como reagente cromogênico, na determinação de cloro residual, em águas residuárias. As amostras de água eram filtradas antes das análises ou, alternativamente, eram feitas medidas do branco. As amostras eram instáveis e, depois de duas horas de estocagem, em frasco escuro a 4°C, a concentração de cloro diminuía. Para algumas amostras, o método de adição de padrão não mostrou resultados satisfatórios devido ao efeito da matriz. Foi concluído

que amostras com um carbono orgânico total (TOC) maior que  $60 \text{ mg L}^{-1}$  não poderiam ser analisadas por esse método; porém, amostras com TOC menor que  $60 \text{ mg L}^{-1}$  deram  $100 \pm 3\%$  de recuperação. A linearidade da curva analítica, para o procedimento em batelada e em fluxo, foi de 0 a  $4,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (0 a  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0 a  $6,71 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (0 a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), com um limite de detecção de  $8,05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $2,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), respectivamente. O sistema em fluxo apresentou uma frequência analítica de 11 determinações por hora.

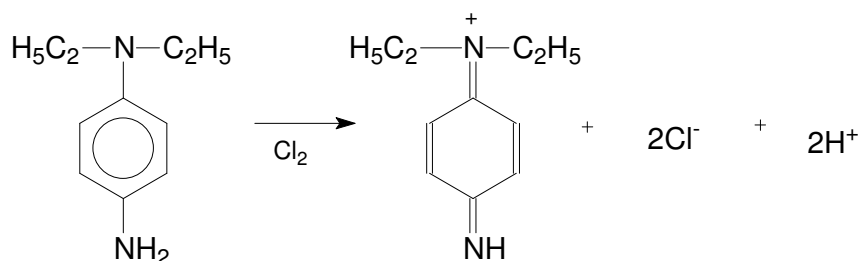
Leggett *et al.*<sup>38</sup> tentaram adaptar o método da orto-Tolidina com adição do arsenito de sódio por confluência. A interferência do cloro combinado na determinação de cloro livre, devido à reação de parte do cloro combinado com a orto-Tolidina, no intervalo de tempo prévio à adição do arsenito de sódio, impediu a determinação direta do cloro livre.

#### b) Método DPD

Um método colorimétrico, proposto por PALIN<sup>39</sup>, e amplamente aceito e recomendado pela AWWA<sup>10</sup>, é aquele utilizando o DPD (N,N'-dietil-p-fenilenodiamina) como reagente cromogênico.

A reação do DPD com cloro talvez seja a mais empregada na determinação desse composto. A reação é estável, e a coloração desenvolvida é intensa, permitindo distinguir cloro livre de cloro combinado.

Os produtos da oxidação do DPD são radicais livres semiquinólicos, coloridos e estabilizados por ressonância, porém os produtos desses radicais são incolores<sup>40</sup> (Figura 2.6). A reação do DPD com cloro livre, em pH em torno de 7 (solução neutra), é instantânea, ainda que a reação com cloraminas seja lenta. O uso de iodeto de potássio como catalisador permite a determinação do cloro combinado.



**Figura 2.5** Oxidação do DPD e seu produto estabilizado por ressonância<sup>36</sup>.

Gordon *et al.*<sup>41</sup> desenvolveram um método empregando DPD, para determinação de cloro livre e cloro total, em um sistema de análise por injeção em fluxo, utilizando dois detectores espectrofotométricos em série. Após a determinação de cloro livre, no primeiro detector, é adicionado iodeto ao sistema por confluência, sendo, então, determinado cloro total, no segundo detector. Os sinais são aditivos, ou seja, a diferença entre os dois sinais não é igual à concentração de cloraminas, sendo necessária correção da dispersão entre os detectores. Para estudar o sistema, os autores utilizaram soluções de  $\text{KMnO}_4$ . O método FIA foi desenvolvido para determinar, consecutivamente, cloro livre e cloro combinado.

Zang *et al.*<sup>42</sup> determinaram cloro livre em águas, empregando um método espectrofotométrico em batelada. O reagente DPD reage instantaneamente com cloro livre, na presença de álcool, formando um produto oxidado rosa-escuro, sendo esse composto monitorado em 513 nm. Obedeceu-se à lei de Lambert-Beer, para uma concentração de 0 a  $2,68 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (0 a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) (CIC), com um limite de detecção de  $4,83 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $3,6 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ ) e desvio padrão relativo de 1,5%.

Um sistema em fluxo miniaturizado, baseado na reação entre cloro livre ou combinado com o reagente cromogênico N,N'-dietil-p-fenilendiamina (DPD), em tampão fosfato, foi proposto por Carlsson *et al.*<sup>43</sup>. Nesse método, a amostra, o reagente e a solução tampão são bombeados, continuamente, para um sistema em fluxo miniaturizado. O limite de detecção obtido foi de  $3,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ ), para cloro livre, e  $1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ ), para monocloramina.

Métodos espectrofotométricos, desenvolvidos por Moberg e Karlberg<sup>44</sup>, utilizando diferentes comprimentos de onda, para determinar cloro livre em águas, e outro descrito por do Nascimento *et al.*<sup>45</sup>, monitorando cloro livre em matrizes salinas, também utilizaram o DPD como reagente cromogênico.

Vários kits para análise de cloro fornecem o reagente (DPD) na forma de comprimidos (HTH<sup>®</sup>), em pó (MERCK) e em invólucros lacrados a vácuo. Esses kits são usados na maioria das estações de tratamento de água, inclusive pela CETESB.

### c) Outros métodos

Um método amperométrico em fluxo, para determinação de cloro livre e peróxido de hidrogênio, foi desenvolvido por Chamsi e Fogg <sup>46</sup>, utilizando um eletrodo de carbono vítreo polarizado em -0,2 V vs. ECS, sob o fluxo de uma solução desaerada de iodeto, em meio ácido. A amostra também deve ser desaerada, para evitar a interferência do oxigênio dissolvido.

A determinação de espécies de cloro, por injeção seqüencial em fluxo, usando eletrodo seletivo de triiodeto como detector, foi proposta por Saad *et al.*<sup>47</sup>. A curva analítica exibiu linearidade de  $2,8 \times 10^{-6}$  a  $2,8 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (0,20 a 20 mg L<sup>-1</sup>), com um limite de detecção de  $1,4 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (0,10 mg L<sup>-1</sup>). Esse método foi aplicado para determinação de cloro em formulações desinfetantes e em águas de torneira.

Jin *et al.*<sup>48</sup> desenvolveram um sistema em fluxo portátil, com dois eletrodos, baseado na determinação amperométrica *on-site*, monitorando o cloro residual em amostras ambientais. A resposta amperométrica aumentava proporcionalmente a concentração de cloro, até 5 µg mL<sup>-1</sup>, e o limite de detecção encontrado foi de 0,05 µg mL<sup>-1</sup>.

Determinação de hipoclorito, em amostras de vários tipos de águas, usando-se uma fita de poliéster contendo os reagentes imobilizados, foi realizada por Ballestra-Claver *et al.*<sup>49</sup>. Após inserção da fita numa amostra contendo hipoclorito, a mesma é colocada em um luminômetro, e a concentração do hipoclorito é determinada pela reação quimioluminescente. Nesse trabalho, a linearidade foi obtida em dois intervalos de concentração, sendo o primeiro de  $4 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (2,0 a 10 mg L<sup>-1</sup>), e o segundo, de  $2 \times 10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (10,3 a 51,4 mg L<sup>-1</sup>), com um limite de detecção de  $8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (0,4 mg L<sup>-1</sup>) e  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (1,5 mg L<sup>-1</sup>), respectivamente. O desvio padrão relativo foi de 6,6% (n=10).

A investigação da reação quimioluminescente entre cloro livre e bis (2,4,6-(triclorofenil) oxalato), por meio de um sistema em fluxo, foi desenvolvida por Nakamura *et al.*<sup>50</sup>. Na ausência de cloro, o sinal de fundo aumentava com o pH, e a emissão quimioluminescente mostrou forte dependência com a acidez da amostra. A linearidade obtida foi de 0,20 a  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,150 a 2,23 mg L<sup>-1</sup>), com um limite de detecção de  $2,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (0,15 mg L<sup>-1</sup>).

A determinação de cloro em água, com base na fluorescência, usando-se como reagente Rodamina B –  $I_3^-$ , foi proposta por Kang *et al.*<sup>51</sup>. Na presença de solução tampão, ácido cítrico -  $Na_2HPO_4$ ,  $Cl_2$  pode oxidar  $I^-$ , para formar  $I_2$ , e, então, reage com excesso de  $I^-$ , para formar  $I_3^-$ . O  $I_3^-$  associa-se com Rodamina B (RhB), butil Rodamina B (b-RhB), Rodamina 6G (RhG) e Rodamina S (RhS). O produto da reação foi monitorado em 400 nm. A intensidade da fluorescência com a RhB, b-RhB, RhG e RhS é proporcional à concentração de cloro, nos intervalos de  $1,07 \times 10^{-7}$  a  $2,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,008 a 1,74 µg mL<sup>-1</sup>),  $2,55 \times 10^{-7}$  a  $1,78 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,019 a 1,33 µg mL<sup>-1</sup>),  $2,81 \times 10^{-7}$  a  $2,83 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,021 a 2,11 µg mL<sup>-1</sup>) e  $2,55 \times 10^{-7}$  a  $2,73 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,019 a 2,04 µg mL<sup>-1</sup>), respectivamente. Os limites de detecção encontrados foram de  $2,68 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (0,002 µg mL<sup>-1</sup>),  $6,44 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (0,0048 µg mL<sup>-1</sup>),  $8,45 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (0,0063 µg mL<sup>-1</sup>) e  $2,28 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> (0,0017 µg mL<sup>-1</sup>), respectivamente. O sistema RhB foi o que apresentou melhor estabilidade e sensibilidade.

Pobozy *et al.*<sup>52</sup> estudaram o método espectrofotométrico proposto, em 1954, por Belcher *et al.*, utilizando o reagente 3,3'-dimetilnaftidina, para determinação de cloro livre, e adaptaram-no a um sistema de injeção em fluxo. A reação é muito rápida e não sofre interferência das cloraminas. Nesse trabalho, foi encontrada uma frequência analítica de 150 determinações por hora, linearidade na faixa de concentração de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $1,34 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (0,1 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>), um limite de detecção de  $4,02 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> (0,03 mg L<sup>-1</sup>) e desvio padrão de 1,2%.

Verma *et al.*<sup>53</sup> desenvolveram um sistema de injeção em fluxo, utilizando a reação do cloro livre com 4-nitrofenilhidrazina, produzindo o cátion 4-nitrofenildiazo, que se acopla subsequente a N-(1-naftil etilenodiamina), formando um azocorante com um máximo de absorção em 532 nm. Devido à reação lenta com o cloro combinado, é usado brometo *off-line* como catalisador, para determinação de cloro total.

Um método em fluxo rápido, seletivo, sensível e automático, para determinação de cloro em formulações industriais e em amostras de águas, foi proposto por Icardo *et al.*<sup>54</sup>. A determinação do cloro foi baseada na oxidação da  $\sigma$ -dianisidina como reagente cromogênico, sendo que o produto colorido formado foi monitorado em 445 nm. A curva analítica foi linear, na faixa de 0,05 a 1,30 µg mL<sup>-1</sup>, com um limite de detecção de 0,05 µg mL<sup>-1</sup> e desvio padrão de 1,5%; foram obtidas 38 determinações por hora.

Narayana *et al.*<sup>55</sup> desenvolveram um método espectrofotométrico, para a determinação de hipoclorito, usando Thionin. O método foi baseado na reação do hipoclorito com iodeto de potássio em meio ácido, liberando iodo. O iodo liberado descora a cor violeta do Tionin, monitorado em 600 nm. A queda do sinal analítico (absorbância) foi proporcional à concentração de hipoclorito, na amostra. A linearidade obtida foi de 0,2 a 1,2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , com limite de detecção de 0,103  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Pasha e Narayana<sup>56</sup> determinaram hipoclorito de sódio em amostras de água de torneira, água mineral e leite, usando Rodamina B. O método proposto considerou a reação do hipoclorito com iodeto de potássio em meio ácido, com liberação de iodo. O iodo liberado descoloriu a solução vermelho-rosada de Rodamina B, monitorada em 535 nm. O decréscimo da absorbância foi proporcional à concentração de hipoclorito e obedeceu à lei de Lambert-Beer, no intervalo de concentração de 0,1 a 4,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de hipoclorito, com limite de detecção de 0,070  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Um estudo comparativo de métodos espectrofotométricos por injeção em fluxo, para a determinação de cloro livre e de cloro combinado, foi descrito por Saad *et al.*<sup>57</sup>. Vários reagentes, como *o*-dianisidina (ODS), ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-ácido sulfônico (ABTS), 4-nitrofenilhidrazina (4-NPH), alaranjado de metila (MO) e siringaldazina (SYR), foram comparados com um novo reagente, o índigo carmim (IC). O sistema em fluxo foi otimizado para operar com parâmetros comuns para todos os reagentes, tais como solução transportadora, pH, vazão, comprimento da bobina reacional e tempo de amostragem. Características analíticas, como linearidade, limite de detecção, sensibilidade e estabilidade, foram comparadas e contrastadas. O novo reagente (IC) apresentou melhor seletividade entre os demais reagentes estudados. Os resultados obtidos com o emprego do método em fluxo proposto apresentaram boa concordância com os obtidos empregando-se o método iodométrico.

Um método de injeção seqüencial, proposto para determinação espectrofotométrica de cloro, baseado na reação entre tetrametilbenzidina (TMB) e cloro livre, foi desenvolvido por Mesquita *et al.*<sup>58</sup>. O uso do TMB possibilitou alta seletividade, além de apresentar baixa toxicidade. Esse procedimento apresentou baixo consumo de reagente (6,8  $\mu\text{g}$  por análise), volume de efluente de 2,5 mL por determinação, linearidade na faixa de concentração de 0,09 a 1,30  $\text{mg L}^{-1}$  de cloro e 60 determinações por hora.



Na determinação de cloro livre ou combinado, em água potável ou águas residuárias, a CETESB utiliza "kits colorimétricos", encontrados facilmente nas empresas que comercializam reagentes para análises químicas, cuja metodologia é baseada na reação do cloro livre ou combinado, eventualmente presente na amostra com o reagente N,N'-dietil-p-fenilenodiamina (DPD), formando um produto rosa-escuro. As concentrações de cloro são medidas semiquantitativamente, por comparação visual entre a cor resultante da amostra onde foi adicionado o DPD e a cor padrão do disco colorimétrico. As concentrações de cloro livre ou combinado que esse método é capaz de medir variam entre 0,1 e 3,5 mg L<sup>-1</sup>, na amostra. Esses "Kits colorimétricos" são compostos por: envelopes contendo o reagente DPD em pó; um disco colorimétrico graduado de acordo com a intensidade da cor padronizada e correspondente à concentração da amostra, que varia de 0,1 a 3,5 mg L<sup>-1</sup>; duas cubetas de plástico ou policarbonato, para fazer os testes. A determinação do analito é feita quase imediatamente após a adição do reagente.

## **2.2 Técnicas Analíticas**

### **2.2.1 Sistema de análise em fluxo com célula de longo caminho óptico e multicomutação**

O sistema de análise por injeção em fluxo, empregando a multicomutação, é um procedimento analítico que apresenta vantagens, como: a) automação da manipulação de soluções com fluxo intermitente, descartando-se alguns tipos de contaminações; b) minimização do consumo de reagentes e amostras, uma vez que somente quantidades necessárias para a determinação são deslocadas para o fluxo transportador; c) aumento da frequência de amostragem; d) simplicidade; e) baixo custo de instrumentação<sup>59</sup>.

Métodos analíticos espectrofotométricos são caracterizados como simples e robustos, envolvendo instrumentação de baixo custo. Porém, algumas aplicações exigem maior sensibilidade. Algumas alternativas para atender a tais quesitos têm sido estudadas, tais como formação de espécies com maior absorvidade molar<sup>60</sup>, medidas espectrofotométricas em fase sólida<sup>61</sup> e aumento do caminho óptico das células de medidas, devido ao conseqüente aumento no número

de espécies absorventes que interagem com o feixe de radiação<sup>62</sup>. O guia de radiação por distâncias relativamente longas é eficientemente efetuado empregando-se cabos de fibras ópticas.

O caminho óptico de medida pode ser aumentado empregando-se células que se comportem como guias de onda, de maneira similar ao que ocorre com os cabos de fibra óptica. Para tanto, o material do qual a célula é construída deve apresentar índice de refração inferior ao do líquido (da solução) no qual a absorbância será medida.

O emprego de guias de onda, para medidas em soluções aquosas diluídas (índice de refração em torno de 1,33), tornou-se mais usual com o desenvolvimento de um fluoropolímero amorfo, denominado Teflon AF-2400®, que apresenta índice de refração de 1,29. Esses tubos podem ser usados para construção de células com longo caminho óptico<sup>63</sup>.

Há trabalhos, na literatura, em que se usa a célula de longo caminho óptico na determinação de peróxido de hidrogênio<sup>64</sup>, fenol<sup>65</sup>, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)<sup>66</sup>, cloreto<sup>67</sup>, cromo (VI) e molibdênio (VI)<sup>68</sup>, Rodamina B<sup>69</sup>, ferro II<sup>70</sup>, cobre<sup>71</sup>, amostras ambientais<sup>72</sup> e nitrito<sup>73</sup>, entre outros. Isso mostra que o aumento do percurso analítico é uma ferramenta analítica de grande utilidade para a determinação de compostos presentes em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , como é o caso de fenóis, surfactantes, alguns cátions metálicos, etc.

Atualmente, pesquisas envolvendo ciência ambiental, agricultura e processos industriais apresentam uma demanda muito grande de resultados analíticos, sendo necessária a busca de procedimentos automatizados que apresentem maior freqüência de resultados.

O acoplamento dessas células (longo caminho óptico-LCO) a sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), junto com a multicomutação, permite, assim, o desenvolvimento de métodos sensíveis, versáteis e capazes de detectar esses compostos com limites de detecção inferiores aos relatados em procedimentos descritos na literatura.

Procedimento analítico baseado em análise por injeção em fluxo (FIA) é capaz de processar grande número de amostras, em pouco tempo, e reduzir o emprego de vidraria. Além disso, tem a vantagem de ser um sistema quase fechado, o que minimiza os riscos de contaminação da amostra e proporciona maior segurança para o operador<sup>74</sup>.

A análise por injeção em fluxo, associada com a multicomutação, envolve a injeção rápida de uma amostra em um fluxo contínuo de carregador não segmentado. Uma ou mais soluções contendo reagentes confluem com o carregador, antes da detecção do analito. A zona de amostra injetada sofre dispersão, sendo misturada com as soluções transportadora e reagente. O produto resultante é levado em direção a um detector, no qual ocorrerão as medidas, seguindo para o descarte. A dispersão ou a diluição da zona de amostra pode ser controlada ou adaptada às análises requeridas pela otimização de vários fatores, tais como o volume injetado da amostra (tempo de amostragem), as vazões do fluido carregador e dos reagentes, o comprimento da bobina de reação e o diâmetro interno da tubulação<sup>75</sup>.

Por outro lado, o sistema de análise em fluxo e multicomutação permite a mecanização/automação de procedimentos analíticos, aumentando-se a versatilidade com o emprego de dispositivos de comutação discreta, para construção dos módulos de análise. Devido à adição intermitente, o consumo de reagentes e a geração de resíduos são consideravelmente reduzidos em relação aos procedimentos clássicos de análise em fluxo<sup>76, 77</sup>.

Procedimentos baseados no processo de multicomutação têm sido empregados em técnicas de detecção, tais como espectrofotometria UV-Vis, potenciometria, fluorimetria, quimiluminescência e espectrofotometria de infravermelho<sup>59</sup>.

A multicomutação, junto com as técnicas citadas, tem sido empregada em determinações de compostos presentes em formulações de pesticidas<sup>78,79</sup> e de fármacos<sup>80-85</sup>, na determinação de anions<sup>86</sup> e de L(+) lactato proveniente da fermentação alcoólica de vinho<sup>87</sup>, em compostos inorgânicos<sup>88-93</sup> e em matrizes mais complexas, como glicose em soro de sangue animal<sup>94</sup>.

**CAPÍTULO III**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### 3. Procedimento experimental

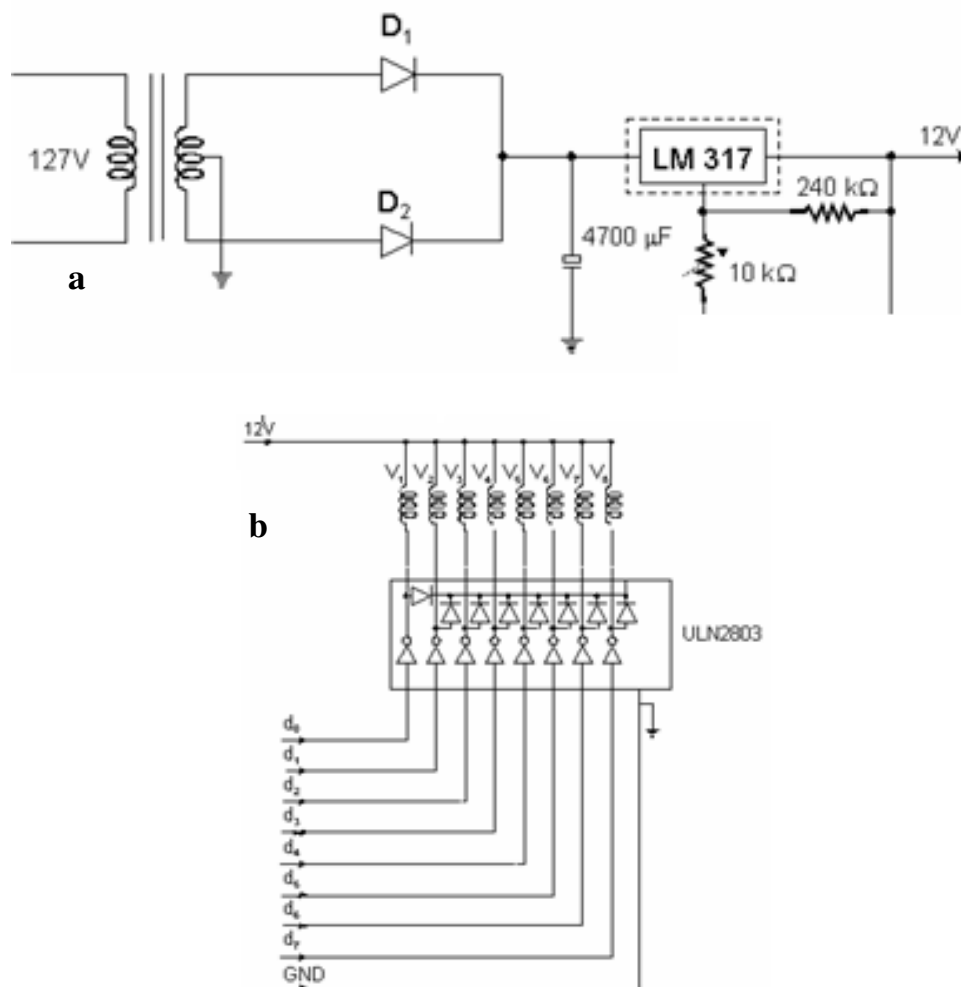
#### 3.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes, e cloro em águas de abastecimento

##### 3.1.1 Equipamentos e acessórios para determinação de hipoclorito em alvejantes

Para o transporte das soluções, utilizou-se uma bomba peristáltica Ismatec de 12 canais, modelo 7618-50, com tubos de propulsão de Tygon<sup>®</sup> de 3,0 mm de diâmetro interno. Tubos de polietileno de diâmetro interno de 0,8 mm foram empregados para construção dos reatores helicoidais e conexão das válvulas solenóides aos tubos de propulsão. Foi utilizada uma confluência de acrílico com quatro canais, para entrada e saída do reagente, da amostra (ou solução padrão) e do carregador, além de uma célula de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico (HELLMA) e cabos de fibra óptica, fenda de 600  $\mu\text{m}$ , para conexão da cela ao espectrofotômetro e para conexão com a fonte de radiação.

Para controle e aquisição dos dados, utilizou-se um microcomputador Intel Celeron 366, equipado com uma interface eletrônica (Advantec Corp. PCL-711S), que possui duas portas de saída digital de 8 bits e gera sinais de controle no padrão TTL. Para medida dos sinais, empregaram-se uma lâmpada de tungstênio-halogênio e um espectrofotômetro com arranjo linear de 2048 fotodetectores do tipo CCD (Charge Coupled Devices), da Ocean Optics-modelo PC2000.

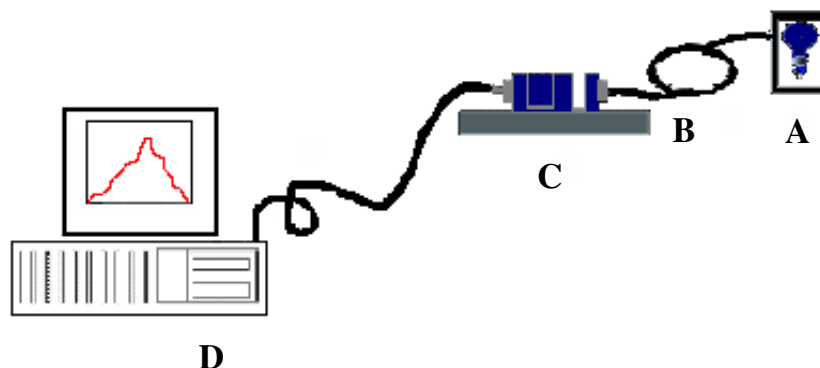
O módulo de análise foi construído utilizando-se três válvulas solenóides de três vias (NResearch- 161T031). Construiu-se uma interface de potência, para gerar uma diferença de potencial de 12 V e uma intensidade de corrente de *ca* 100 mA, necessárias para o acionamento das válvulas. Essa interface, cujo esquema é mostrado na Figura 3.1, é constituída de duas partes: uma fonte de diferença de potencial constante (a) e um circuito eletrônico que atua como *driver* de corrente (b). No circuito eletrônico, foi empregado um transformador de 2,0 A, com entrada de 127 V e saída de 12 V.



**Figura 3.1** Representação dos circuitos eletrônicos empregados para o acionamento das válvulas solenóides. a) Fonte de diferença de potencial constante (12 V).  $D_1$ ,  $D_2$ —diodos; LM 317 - regulador de voltagem. As linhas pontilhadas representam placas metálicas usadas para dissipação de calor. b) Interface de potência (*driver* de corrente):  $d_0$ - $d_7$  - linhas de saída digital da interface PCL-711S;  $V_1$ - $V_8$  - válvulas solenóides; ULN2803 - circuito integrado; GND - terra.

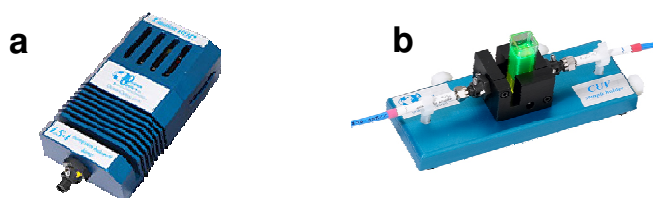
Os diodos foram usados para a retificação de sinal, previamente aos reguladores de voltagem (LM317). A diferença de potencial de saída foi ajustada para 12 V por meio do resistor variável (10 k $\Omega$ ). A outra parte do circuito foi construída empregando-se um circuito integrado ULN2803, que possui, internamente, uma série de transistores npn, em arranjos tipo Darlington. Cada um dos oito terminais de saída suportam 500 mA. As entradas desses dispositivos foram ligadas às saídas da porta digital da interface de controle. A passagem de corrente através dos solenóides gera um campo magnético que desloca uma haste metálica, acionando a válvula solenóide<sup>2</sup>.

O espectrofotômetro multicanal empregado nesse sistema está esquematizado na Figura 3.2. A lâmpada de tungstênio-halogênio (A), utilizada como fonte de radiação, é alimentada por uma fonte de 9,0 V. A radiação é guiada pela fibra óptica (B) até a entrada da célula de 1,0 cm de caminho óptico (C) e, da saída desta, até a entrada do espectrofotômetro, localizado dentro da CPU (D).



**Figura 3.2** Esquema do sistema usado na determinação de hipoclorito em alveijantes, sendo (A) fonte de radiação; (B) fibra óptica que serve como guia de radiação; (C) célula de 1,0 cm de caminho óptico; (D) espectrofotômetro PC 2000 fiber-optic, localizado dentro da CPU.

A Figura 3.3 mostra os equipamentos empregados para as medidas espectrofotométricas, para a determinação de hipoclorito em alveijantes, utilizando-se uma célula de 1,0 cm de caminho óptico.



**Figura 3.3** Representação dos equipamentos empregados para medidas espectrofotométricas, na determinação de hipoclorito em alveijantes, sendo (a) Fonte de radiação – lâmpada de tungstênio-halogênio; (b) Célula de 1,0 cm de caminho óptico.

Esse monocromador (rede de difração com 600 linhas/mm) permite a dispersão da radiação sobre o arranjo linear de 2048 fotodetectores, inversamente polarizados e associados a capacitores carregados, no início. A incidência de radiação sobre o arranjo de sensores provoca a descarga dos capacitores a uma taxa proporcional à quantidade de radiação incidente. Após o tempo de integração (período no qual o arranjo fica exposto à radiação), a carga remanescente nos capacitores é transferida para um conjunto de dispositivos, denominado registro

temporário. Em seguida, os capacitores, associados aos fotodetectores, são recarregados, e um novo ciclo de integração se inicia. Simultaneamente, os sinais armazenados no registro temporário são transferidos para o microcomputador, por meio de um conversor analógico/digital de 12 bits. Essa interface foi instalada em um dos conectores de expansão disponíveis no computador e permite a aquisição de dados no intervalo de 350 nm a 1080 nm. Entretanto, medidas abaixo de 400 nm e acima de 850 nm são prejudicadas pela baixa intensidade de emissão da fonte de radiação.

### **3.1.1.1 Programa para controle e aquisição dos dados**

O programa para controle do módulo de análise e aquisição de dados foi desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0. Para isso, foi empregada uma DLL (Dynamic Link Library) (INPOUT.dll), que contém as funções INP e OUT, usadas para aquisição de dados e para o envio de sinais de controle, respectivamente. Uma cópia dessa DLL foi instalada no diretório "C:/windows/system", visando-se disponibilizá-la para todas as aplicações. As funções INP e OUT foram declaradas no módulo BAS dos programas.

Para a aquisição e processamento dos dados, usou-se uma DLL fornecida pelo fabricante (OOIWinIP.dll). Essa DLL é empregada em todos os programas comercializados pela Ocean Optics. A DLL foi declarada em um dos módulos BAS do programa, e uma cópia foi instalada no diretório "C:/windows/system", visando-se disponibilizá-la para todas as aplicações.

O programa desenvolvido no Laboratório de Análítica do DQ-UFSCar contou com o auxílio do Prof. Dr. Fábio R. P. Rocha (IQ-USP).

Para aquisição dos dados, devem ser fornecidos parâmetros de entrada, como tempo de integração e número de espectros a serem efetuados (valor final = média de todos os espectros). Os dados também podem ser processados por meio de uma média móvel, devendo-se fornecer o número de pontos (elementos do arranjo) a serem utilizados para composição da média.

A função "sp.sdat (i, j)" foi empregada para o armazenamento dos dados, após a leitura, sendo i o número do fotodetector e j, o canal do espectrofotômetro. Dessa forma, a matriz armazena um conjunto de dados contendo



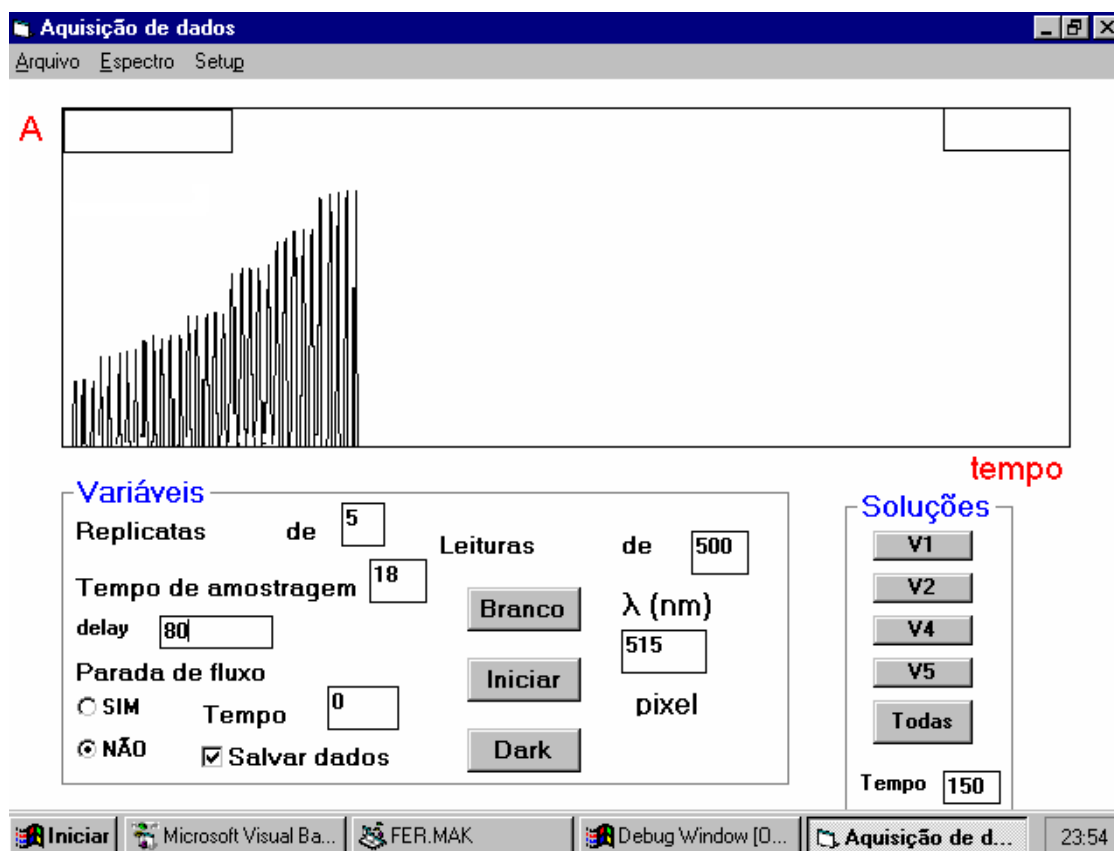
a intensidade de sinal correspondente a cada um dos fotossensores. A partir disso, os dados podem ser processados e armazenados em arquivos.

Os programas desenvolvidos permitem que sejam obtidos espectros de absorção (absorbância vs comprimento de onda) e se efetuem medidas em fluxo (absorbância vs tempo), em diferentes comprimentos de onda. Para conversão da intensidade dos sinais da amostra em absorbância, deve-se fazer a medida na ausência de radiação (dark) e do sinal de referência (branco). Os sinais na ausência de luz foram obtidos colocando-se um anteparo entre a fonte de radiação e a cela de medida. Esse procedimento é efetuado apenas no início de cada medida, já que o espectro fica armazenado em um arquivo, para o processamento dos dados. O conversor analógico/digital (12 bits) empregado permite medidas de intensidade entre 0 e 4096 unidades digitais. A partir dos sinais na ausência de luz,  $I_0$ - sinal de referência ( $I_1$ -média de 10 leituras da linha base, cada uma correspondendo à média de 20 espectros) e da intensidade de radiação atenuada por absorção ( $I_2$ ) da amostra, calcula-se, usando-se a equação 7, a absorbância em cada comprimento de onda.

$$A = -\log(I_2 - I_0 / I_1 - I_0), \quad (7)$$

onde  $I_0$ ,  $I_1$ , e  $I_2$  são as intensidades em unidades digitais dos sinais na ausência de luz, de referência e devido à absorção do produto, respectivamente.

O processamento descrito anteriormente foi efetuado para os 2048 fotodetectores, resultando no espectro de absorbância vs tempo. No caso das medidas em fluxo, foram armazenados apenas os dados referentes ao comprimento de onda selecionado, relacionado com o tempo em que cada leitura foi efetuada. A tela de interface com o usuário é apresentada na Figura 3.4.



**Figura 3.4** Tela de interface com o usuário.

A tela de interface com o usuário fornece um formulário que permite visualizar os sinais transientes no comprimento de onda selecionado e o número de replicatas e de leituras e, também, selecionar o tempo de amostragem (acionamento das válvulas) e o tempo de espera (delay) entre uma leitura e outra. Se necessário, pode-se utilizar a técnica de parada de fluxo, por um tempo determinado, e limpar o sistema, para troca de reagentes e amostras.

Salvar dados é opcional, sendo que, quando essa opção está habilitada, uma caixa de mensagem aparece antes da execução das replicatas, lembrando que deve ser fornecido o nome do arquivo no qual os dados serão salvos. Como a medida do sinal na ausência de luz é obrigatória, uma mensagem do mesmo tipo aparece, para lembrar que é preciso fazer essa medida antes do início da aquisição de dados.

A aquisição dos sinais na ausência de radiação e o início da execução das replicatas programadas podem ser feitos por meio dos botões de comando “dark” e “iniciar”, respectivamente. Após a aquisição de cada sinal transiente, os dados referentes ao comprimento de onda selecionado são salvos no arquivo

previamente definido, em colunas independentes, e o sinal transiente é mostrado no espaço reservado no formulário. Assim, os valores de absorbância são associados aos valores de tempo nos quais as aquisições foram efetuadas, podendo-se trabalhar esses dados em programas gráficos.

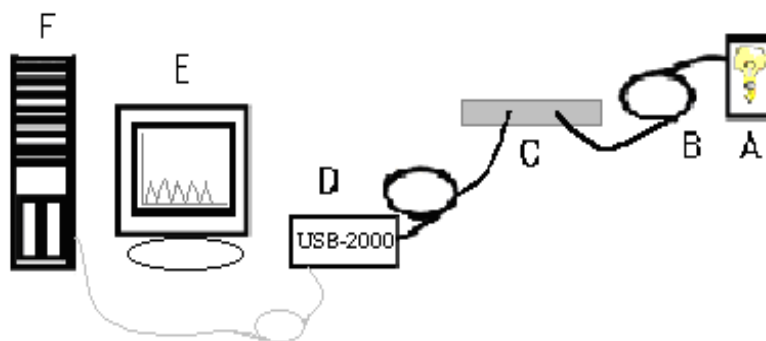
### **3.1.2 Equipamentos e acessórios para determinação de cloro em águas de abastecimento**

Para o transporte das soluções, utilizou-se uma bomba peristáltica Ismatec de 12 canais, modelo 7618-50, com tubos de propulsão de Tygon<sup>®</sup> de 1,0 mm de diâmetro interno. Tubos de polietileno, de diâmetro interno de 0,8 mm, foram empregados para construção dos reatores helicoidais e na conexão entre as válvulas solenóides e os tubos de propulsão. Foi utilizada uma confluência de acrílico com quatro vias, para entrada e saída de reagentes, amostra (ou solução padrão) e solução transportadora, três válvulas solenóides e uma célula de Teflon AF2400, de 100 cm de caminho óptico e volume interno de 250  $\mu$ L (Ocean Optics), revestida internamente com sílica, para obtenção dos sinais analíticos. Utilizaram-se cabos de fibra óptica com fenda de 50  $\mu$ m, para a conexão entre a célula e o espectrofotômetro, e fenda de 600  $\mu$ m, para conexão entre a célula e a fonte de radiação.

Para controle e aquisição de dados, foi utilizado um microcomputador Pentium 4, equipado com uma interface eletrônica (Advantec PCI-1710A). Para medida dos sinais, fez-se uso de uma lâmpada de tungstênio-halogênio e um espectrofotômetro com arranjo linear de 2048 fotodetectores do tipo CCD (Charge Coupled Devices), da Ocean Optics-modelo USB-2000.

O módulo de análise foi construído utilizando-se três válvulas solenóides de três vias (NResearch- 161T031), cujas características foram descritas anteriormente, no item 3.1.1.

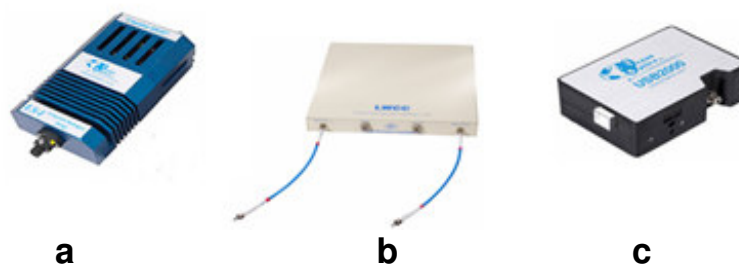
O espectrofotômetro multicanal, empregado no segundo método, está esquematizado na Figura 3.5, sendo que a lâmpada de tungstênio-halogênio (A), utilizada como fonte de radiação, é alimentada por uma fonte de 9,0 V. A radiação é guiada pela fibra óptica (B), até a entrada da cela de 100 cm de caminho óptico (C) e, da saída desta, até a entrada do espectrofotômetro (D).



**Figura 3.5** Diagrama do sistema usado na determinação de cloro, em águas de abastecimento, sendo (A) fonte de radiação, (B) fibra óptica que serve como guia de radiação, (C) célula de 100 cm de caminho óptico (LPC-1) da Ocean Optics e (D) espectrofotômetro USB 2000 FL; (E) monitor e (F) CPU.

As características de funcionamento do monocromador estão descritas no item 3.1.1.

A Figura 3.6 mostra os equipamentos empregados para as medidas espectrofotométricas, para a determinação de cloro em águas de abastecimento, utilizando-se uma célula de longo caminho óptico (100 cm).



**Figura 3.6** Representação dos equipamentos empregados para medidas espectrofotométricas, na determinação de cloro em águas de abastecimento, sendo (a) fonte de radiação-lâmpada de tungstênio-halogênio, (b) célula de 100 cm de caminho óptico e cabos de fibra óptica com fendas de 600 e 50  $\mu\text{m}$  e (c) espectrofotômetro USB2000.

### 3.1.2.1 Programação

O programa para controle do módulo de análise e aquisição de dados, utilizado na determinação de hipoclorito em alvejantes, foi desenvolvido pelo Prof. Dr. Fábio R. P. Rocha, em linguagem Visual Basic 3.0, na USP-SP, e não se mostrou compatível com o espectrofotômetro USB 2000. Adquiriu-se um software,

desenvolvido por Marcus Vinícius Carneiro Teixeira, no Departamento de Computação da UFSCar, em linguagem C++, com algumas modificações que facilitaram seu uso, como a inserção de um novo formulário de interface com o usuário, sendo possível carregar os dados sem a necessidade de utilização de qualquer outro programa gráfico.

Para isso, foi empregada uma DLL (Dynamic Link Library), denominada adsapi 32, fornecida pela ADVANTECH. Esta DLL é responsável pelo controle da interface PCI-1710<sup>a</sup>, que, por sua vez, está conectada a um conjunto de válvulas solenóides. Uma cópia da DLL foi instalada no diretório "C:/windows/system", visando-se disponibilizá-la para todas as aplicações.

Para a aquisição e processamento dos dados, usou-se uma DLL fornecida pelo fabricante (OOIWinIP.dll) e que é empregada em todos os programas comercializados pela Ocean Optics. Uma cópia da DLL também foi instalada no diretório "C:/windows/system", visando-se disponibilizá-la para todas as aplicações.

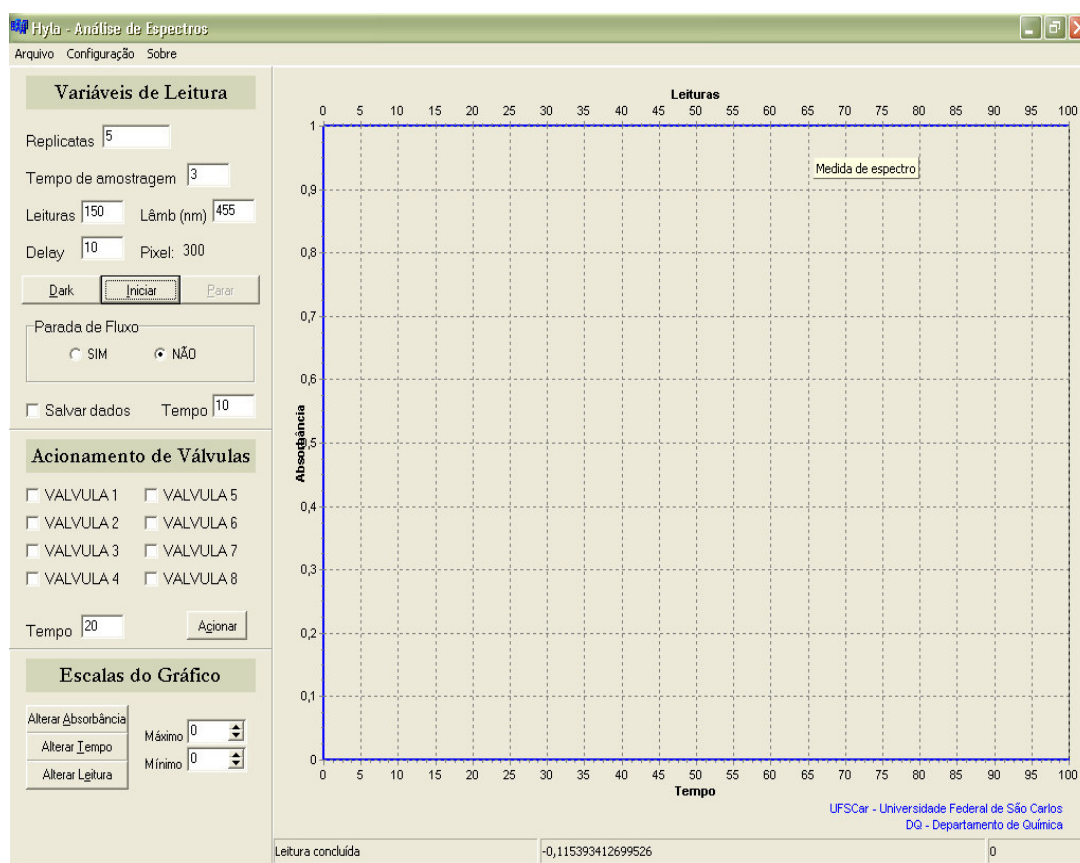
Para aquisição dos dados, devem ser fornecidos alguns parâmetros de entrada, como tempo de integração e número de espectros a serem efetuados (valor final = média de todos os espectros). Os dados também podem ser processados por meio de uma média móvel, devendo-se fornecer o número de pontos (elementos do arranjo) a serem utilizados para composição da média.

A variável sp.sdat armazena os dados de leitura em uma matriz fotodetectora vs canal do espectrofotômetro. Dessa forma, a matriz armazena um conjunto de dados contendo a intensidade de sinal correspondente a cada um dos fotossensores. A partir disso, os dados podem ser processados e armazenados em arquivos.

O programa desenvolvido permite que sejam efetuadas medidas em fluxo (absorbância vs tempo / absorbância vs leituras), em diferentes comprimentos de onda. Para conversão da intensidade dos sinais da amostra em absorbância, é feita uma medida na ausência de radiação (dark) e outra para sinal de referência. Os sinais na ausência de luz são obtidos colocando-se um anteparo entre a fonte de radiação e a célula de medida, evitando-se, assim, o desligamento da fonte de radiação, o que poderia diminuir sua vida útil. Esse procedimento é efetuado apenas no início das medidas, já que o espectro fica armazenado em um arquivo, para o processamento dos dados. O conversor analógico/digital (12 bits) permite medidas de intensidade entre 0 e 4096 unidades digitais. A partir dos sinais na ausência de

luz,  $I_0$  - sinal de referência ( $I_1$ -média de 10 leituras da linha de base, cada uma correspondendo à média de 20 espectros) e da intensidade de radiação atenuada por absorção ( $I_2$ ) da amostra, calcula-se, usando-se a equação 7, apresentada no item 3.1.1.1, a absorbância em cada comprimento de onda.

O processamento descrito anteriormente é efetuado para os 2048 fotodetectores, resultando no espectro de absorbância vs. comprimento de onda. No caso das medidas em fluxo, são armazenados apenas os dados referentes ao comprimento de onda selecionado, relacionado com o tempo em que cada leitura foi efetuada e com o número de leituras realizadas. A tela de interface com o usuário foi feita por meio de um formulário, como mostrado na Figura 3.7.



**Figura 3.7** Tela de interface com o usuário.

A tela de interface com o usuário fornece um formulário que permite a visualização dos sinais transientes no comprimento de onda selecionado, sendo possível informar as variáveis de tempo de amostragem (tempo de acionamento das válvulas), o número de replicatas e de leituras e tempo de espera (delay) entre uma análise e outra, para que a zona de amostra chegue até a célula de longo caminho óptico e se iniciem as leituras. Pode-se, por meio desse formulário, utilizar a técnica

de parada de fluxo, por um tempo determinado; é possível, ainda, acionarem-se as válvulas individualmente, por um tempo determinado, para a limpeza do sistema. As escalas do gráfico podem ser alteradas a qualquer momento, durante as medidas, caso se faça necessário.

No menu “configuração”, esse formulário permite selecionar as variáveis relacionadas à aquisição de dados pelo espectrofotômetro, como tempo de integração, número de espectros a serem obtidos e número de pontos para o processamento dos sinais, por meio de médias móveis.

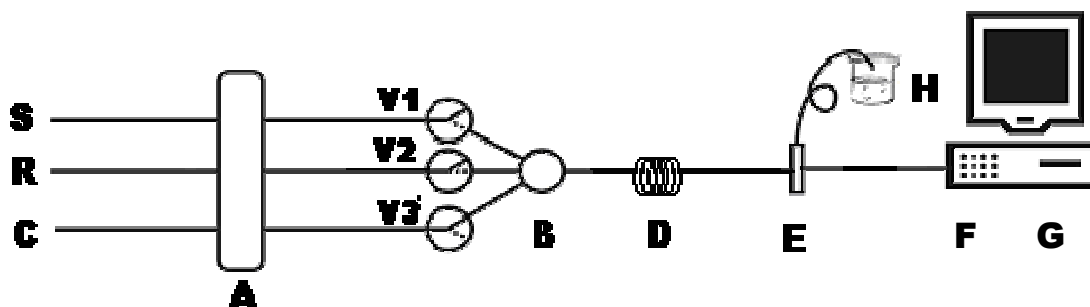
Salvar dados é opcional. Sendo assim, deve-se especificar o diretório em que os dados serão salvos, antes de se iniciar a aquisição de dados. Como a medida do sinal na ausência de luz é obrigatória, uma mensagem aparece, antes da execução das replicatas, lembrando que deve ser obtido um novo sinal na ausência de radiação, antes do início da aquisição de dados.

Pode-se, também, efetuar uma parada de fluxo, durante as medidas, ativando-se o botão “parar”.

A aquisição dos sinais na ausência de radiação e o início da execução das replicatas programadas podem ser realizados por meio da ativação de botões de comando “dark” e “iniciar”, respectivamente. Após a aquisição de cada sinal transiente, os dados referentes ao comprimento de onda selecionado são salvos no arquivo previamente definido, e os sinais transientes são mostrados no espaço reservado no formulário. Assim, os valores de absorbância são associados aos valores de tempo e/ou leitura, nos quais a aquisição foi efetuada, podendo-se trabalhar esses dados em programas gráficos.

### **3.2 Diagrama de fluxo e procedimento**

O diagrama de fluxo, para determinação de hipoclorito em alvejantes, está representado na Figura 3.8.



**Figura 3.8** Diagrama do sistema em fluxo, para determinação de hipoclorito em alvejantes: (C) solução transportadora de tampão acetato pH 4,9; (S) amostra (ou padrão); (R) solução de reagente (N,N-dietil-p-fenilenodiamina - DPD)  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; (A) bomba peristáltica; (V1), (V2) e (V3) válvulas solenóide de três vias; (B) confluência de 4 vias; (D) bobina helicoidal de 50 cm de comprimento; (E) célula de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico; (F) espectrofotômetro PC 2000 fiber optics (não mostrado no esquema, uma vez que se encontra dentro da CPU); (G) computador, para visualização e aquisição dos dados; (H) descartê. As linhas tracejadas representam os trajetos do fluxo, quando as válvulas são ligadas. O produto cromogênico formado foi monitorado em 515 nm.

Foram estudados alguns parâmetros físicos do sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), como vazão ( $0,5$  a  $2,7 \text{ mL min}^{-1}$ ), tamanho da bobina helicoidal (30 a 120 cm) e tempo de amostragem (1,0 a 2,0 s) e, também, alguns parâmetros químicos, como concentração do reagente N,N dietil-p-fenilenodiamina ( $5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), pH da solução transportadora (tampão acetato com pH variando de 3,5 a 5,9) e concentração do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetra acético ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ), objetivando-se otimizar o sistema de análise.

Esse procedimento é baseado na rápida oxidação do DPD pelo cloro (Figura 2.6), formando um complexo colorido rosa-escuro.

Quando as válvulas são acionadas (ligadas), as soluções de amostra e reagente são direcionadas para o fluxo transportador através de uma confluência, reagem com auxílio de uma bobina helicoidal, formando um complexo rosa-escuro, e são encaminhadas para a célula de 1,0 cm de caminho óptico. Na célula, um feixe de radiação proveniente da fibra óptica atravessa a solução (reagente-amostra), resultando num sinal analítico proporcional à concentração do analito na amostra, que possui absorção máxima em 515 nm.

Os tubos de polietileno conectados com a válvula da solução transportadora estão colocados de maneira invertida, de modo que, quando as válvulas são acionadas, seu fluxo desvia-se do percurso analítico, sem que haja diluição do produto formado pela reação entre amostra e reagente. Logo após o fechamento das válvulas, a solução transportadora volta para o percurso analítico, e



a solução do reagente e a da amostra ciclam para os seus respectivos frascos, evitando-se, assim, o desperdício dessas soluções.

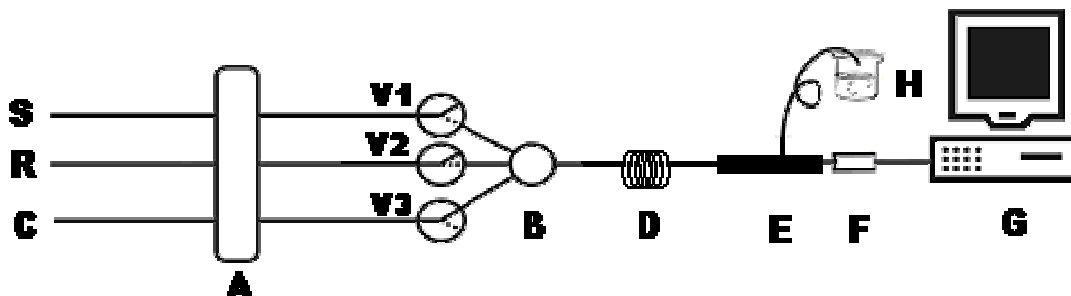
Para medidas de comparação, foi utilizado o método oficial do Standard Methods<sup>10</sup> (titulação iodométrica).

A Figura 3.9 mostra uma fotografia do sistema em fluxo, proposto para a determinação de hipoclorito em alvejantes.



**Figura 3.9** Fotografia do sistema em fluxo, proposto para a determinação de hipoclorito em alvejantes.

O diagrama de fluxo, para determinação de cloro em águas de abastecimento, está representado na Figura 3.10.



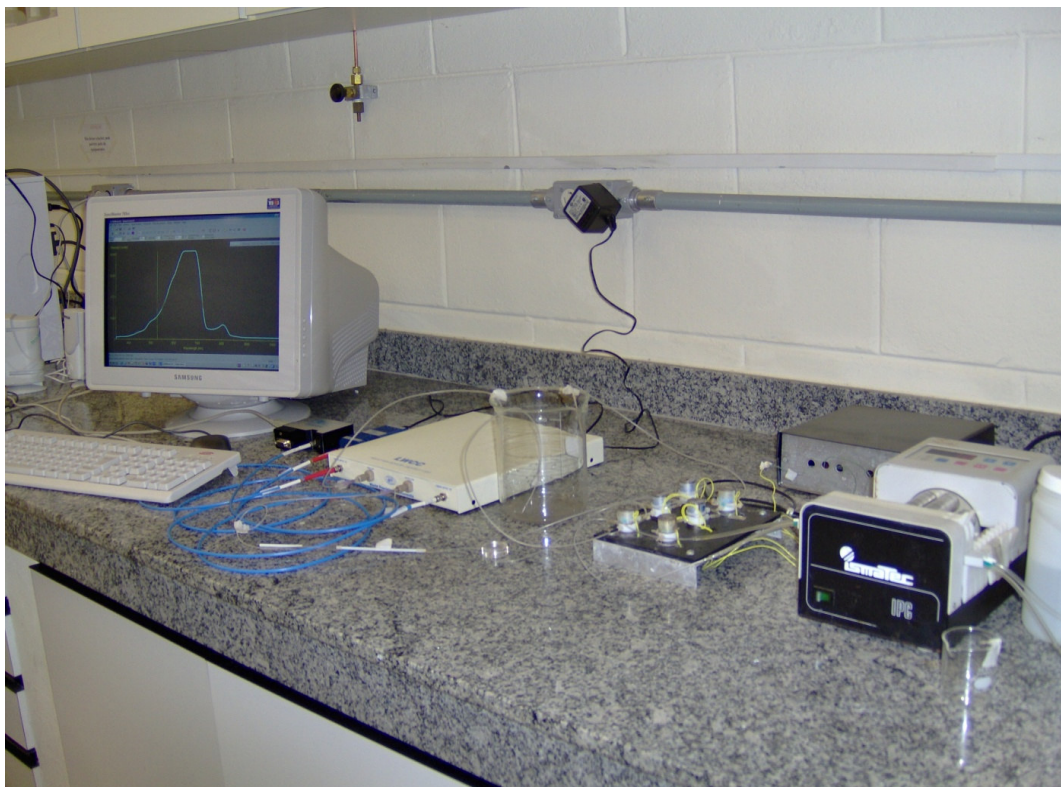
**Figura 3.10** Diagrama do sistema em fluxo, para determinação de cloro em águas de abastecimento: (C) solução transportadora de ácido fosfórico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (S) amostra (ou padrão); (R) solução de reagente  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (orto-Tolidina); (A) bomba peristáltica; (V1), (V2) e (V3) válvulas solenóides de três vias; (B) confluência; (D) bobina helicoidal (40 cm); (E) célula de longo caminho óptico (100 cm); (F) espectrofotômetro ( $\lambda=438 \text{ nm}$ ); (G) computador; (H) descarte. As linhas tracejadas representam os trajetos do fluxo, quando as válvulas são ligadas.

A determinação do cloro envolve a rápida oxidação da o-Tolidina, formando uma imino-quinona (Figura 2.5), e a sua cor depende do pH do meio reacional. Neste procedimento, trabalhou-se em pH próximo de 1; sendo assim, a cor do produto formado é amarela.

Quando as válvulas são acionadas (ligadas), as soluções de amostra e de reagente são direcionadas para o fluxo transportador através de uma confluência, e, ao se encontrarem, reagem com auxílio de uma bobina helicoidal, formando um complexo de coloração amarela, que é encaminhado para célula de 100 cm de caminho óptico. Na célula, um feixe de radiação proveniente da fibra óptica atravessa a solução (reagente-amostra), resultando num sinal analítico proporcional à concentração do analito na amostra, que possui absorção máxima em 438 nm.

Os tubos de polietileno conectados com a válvula da solução transportadora estão colocados de maneira invertida, de modo que, quando as válvulas são acionadas, seu fluxo desvia-se do percurso analítico, sem que haja diluição do produto formado da reação entre amostra e reagente. Logo após o fechamento das válvulas, a solução transportadora volta para o percurso analítico, e a solução do reagente e a da amostra ciclam para os seus respectivos frascos, evitando-se, assim, o desperdício das respectivas soluções.

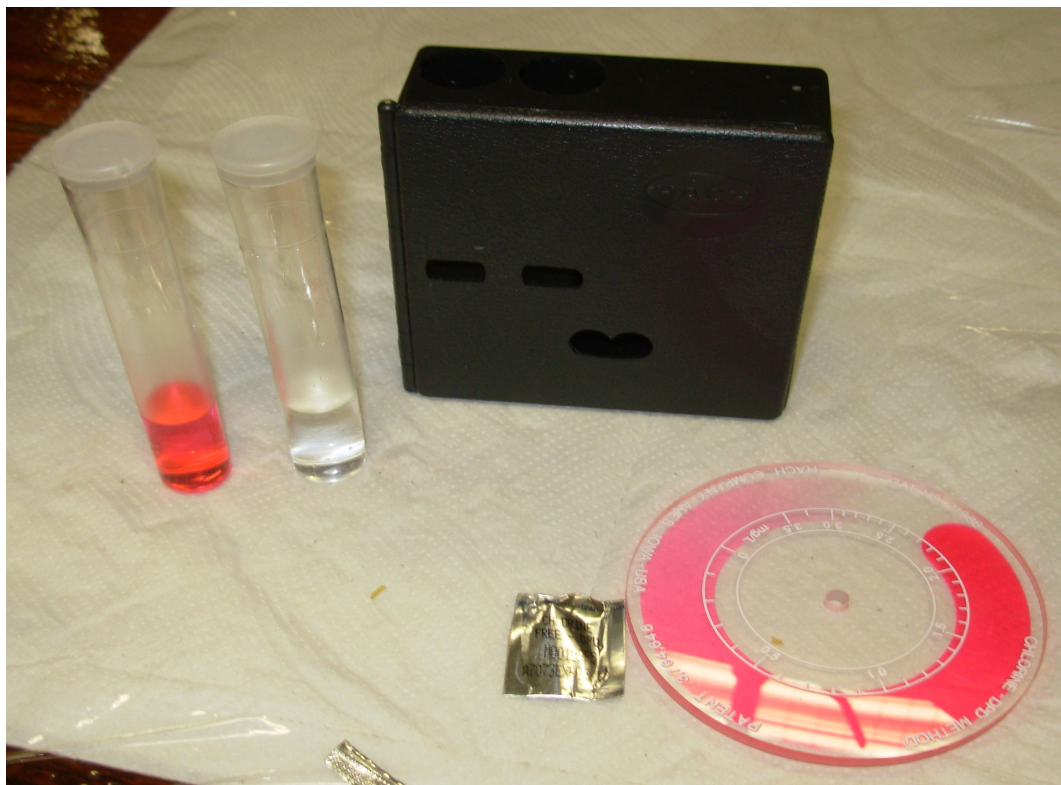
A Figura 3.11 mostra uma fotografia dos equipamentos utilizados no sistema em fluxo com longo caminho óptico, para a determinação de cloro em águas de abastecimento.



**Figura 3.11** Fotografia do sistema FIA-LCO, usado para a determinação de cloro em águas de abastecimento.

Os teores de cloro obtidos empregando-se o método proposto foram comparados com os do *kit* colorimétrico usando envelopes contendo pó DPD como reagente colorimétrico. O *kit* contém duas cubetas de plástico, sendo que, em uma delas, são adicionados 5,0 mL de água desionizada, que servirá como padrão. Essa cubeta é inserida no orifício direito, situado na parte superior do suporte. Na segunda cubeta, são adicionados 5,0 mL da amostra e, em seguida, é colocado o conteúdo de um envelope do reagente colorimétrico DPD. Posteriormente, essa cubeta é agitada, a fim de se homogeneizar a solução reagente-amostra. Em seguida, ela é colocada no segundo orifício, localizado ao lado direito do primeiro orifício, e a leitura da amostra é feita com a ajuda do disco colorimétrico.

É recomendado que essa leitura seja feita antes de completar 30 segundos após a adição do reagente DPD. Esse método é amplamente utilizado pelas estações de tratamento de águas (ETAs), inclusive pela CETESB. Os equipamentos que compõem o *kit* DPD colorimétrico podem ser vistos na Figura 3.12.



**Figura 3.12** Foto do kit DPD colorimétrico, utilizado neste trabalho e também nas estações de tratamento de água (inclusive na CETESB), para determinação de cloro em águas de abastecimento.

### 3.3 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com a utilização de água desionizada.

A solução padrão estoque de cloro, preparada para ambos os procedimentos, foi obtida a partir da diluição de uma solução de hipoclorito de sódio 4-6% (Merck). As soluções padrão de cloro foram padronizadas antes do uso, de acordo com Mendham *et al.*<sup>11</sup>.

#### a) Determinação de hipoclorito em alvejantes

A solução transportadora de tampão acetato foi preparada dissolvendo-se 9,84 g de acetato de sódio anidro p.a. (Merck) em 600 mL de água desionizada; o pH foi ajustado, com a ajuda de um pHmetro e um agitador, para 4,9 com ácido acético glacial p.a. (J.T.Baker). A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, completando-se o volume com água desionizada.

A solução estoque  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido etilenodiaminotetra acético-EDTA (Merck) foi preparada dissolvendo-se 1,11 g desse sal em 10 mL de água desionizada.

A solução estoque do reagente foi preparada pesando-se 1,3 g de N,N'-dietil-p-fenilenodiamina p.a. (Sigma); em seguida, acrescentaram-se 2,0 mL de ácido sulfúrico 1:9 V/V (Synth) e 50 mL de etanol (J.T.Baker). Essa solução foi diluída para 100 mL, num balão volumétrico com água desionizada. As demais soluções de reagente DPD foram preparadas por diluição da solução estoque, em tampão acetato.

As seis amostras de diferentes marcas de águas sanitárias (alvejantes) analisadas neste trabalho foram compradas em um supermercado da cidade de São Carlos-SP. As soluções para análise de hipoclorito, pelo método proposto, foram preparadas retirando-se uma alíquota de 75  $\mu\text{L}$  do produto alvejante, que foi diluída para 200 mL com tampão acetato.

A análise dos seis produtos alvejantes de diferentes marcas foi feita no mesmo dia, empregando-se o método proposto (FIA) e o padrão<sup>10</sup>.

#### b) Determinação de cloro em águas de abastecimento

A solução transportadora de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) p.a.  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (J.T. Baker) foi preparada pela diluição de 17 mL desse ácido com água desionizada, num balão de 250 mL, sendo padronizada, em seguida, com solução padrão de hidróxido de sódio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para preparar a solução do reagente orto-Tolidina (Merck), foram pesados 0,025g do reagente, que foi diluído com água desionizada, num balão de 25mL. Dessa solução foi retirada, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, uma alíquota de 15 mL, que foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, sendo o volume completado com o carregador (ácido fosfórico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). As demais soluções de orto-Tolidina, utilizadas para otimizar o sistema, foram preparadas por diluição da solução estoque em ácido fosfórico. Todas as soluções foram preparadas previamente, antes das análises.

As seis amostras de águas de abastecimento estudadas foram coletadas em seis bairros diferentes da cidade de São Carlos-SP, sendo analisadas, no mesmo dia, de acordo com o método usado pelas estações de tratamento de

água, inclusive a CETESB (*kit* DPD colorimétrico), e o método proposto (FIA-LCO). As análises das amostras foram feitas no mesmo dia em que chegaram ao laboratório, evitando-se, assim, a perda de cloro por evaporação.

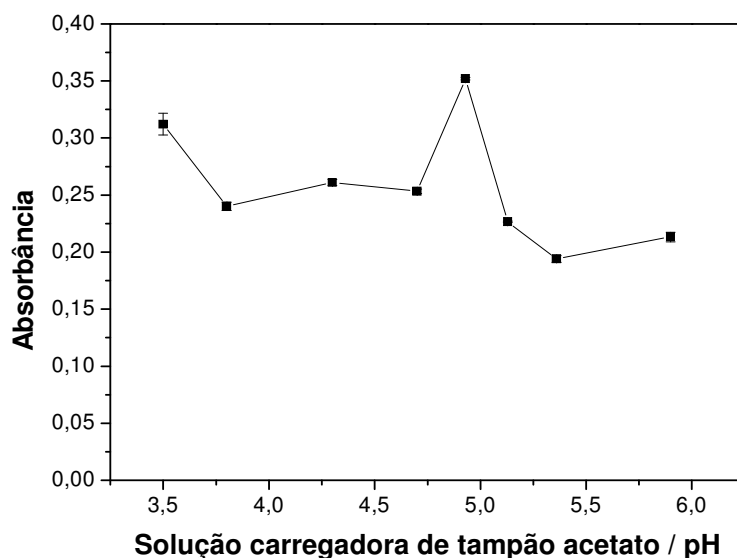
**CAPITULO IV**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Determinação de hipoclorito em alvejantes, utilizando-se o sistema em fluxo e multicomutação

#### 4.1.1 Estudo dos parâmetros físicos e químicos do sistema em fluxo (FIA)

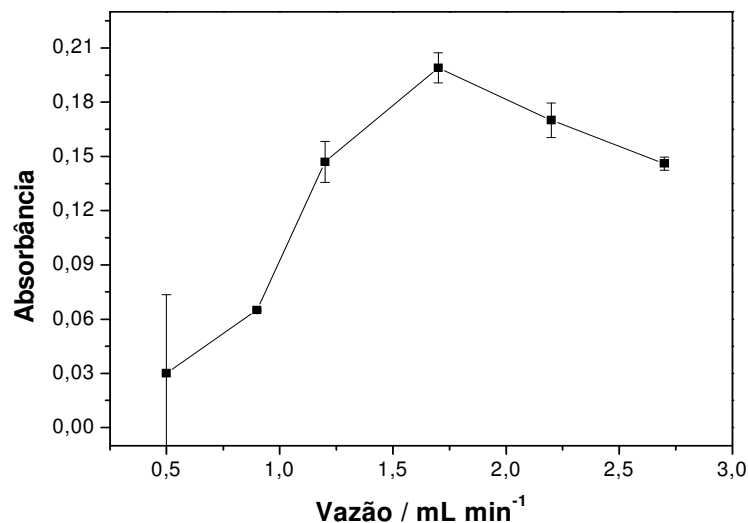
O primeiro parâmetro estudado foi o pH da solução transportadora. Avaliou-se a solução de tampão acetato no intervalo de pH 3,5 a 5,9 (Figura 4.1). Nos valores de pH 3,5 a 4,5, o sinal de absorbância decresceu e manteve-se praticamente constante; em pH 4,9, obteve-se o maior sinal analítico (maior sinal de absorbância). Em valores de pH superiores, o sinal diminuiu, estabilizando-se. Selecionou-se a solução tampão de pH igual a 4,9 por apresentar maior sinal analítico.



**Figura 4.1** Efeito do pH da solução transportadora sobre o sinal analítico, n=3.

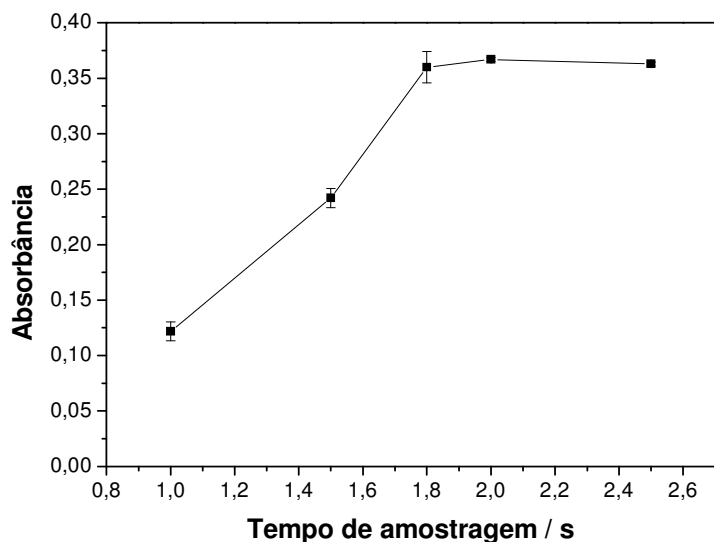
O efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico foi avaliado entre 0,5 e 2,7 mL min<sup>-1</sup>, variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica, como mostra a Figura 4.2. Os valores de absorbância aumentaram gradativamente com o aumento da vazão, até 1,7 mL min<sup>-1</sup>, diminuindo em vazões superiores. Dessa maneira, a vazão de 1,7 mL min<sup>-1</sup> foi escolhida para esse sistema em fluxo.





**Figura 4.2** Efeito da vazão das soluções sobre o sinal analítico, n=3.

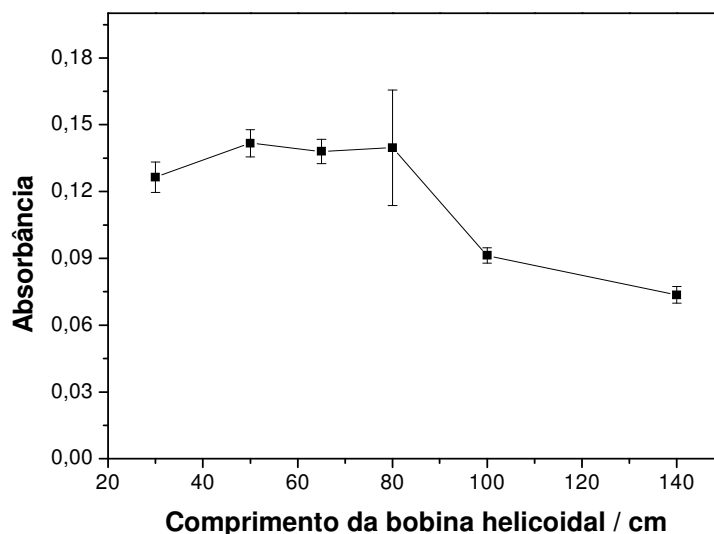
Estudou-se o efeito do tempo de amostragem (acionamento das válvulas solenóides) – de 1 s a 2,5 s – sobre a resposta analítica. Os valores de absorbância aumentaram gradativamente com o aumento do tempo de amostragem, até 1,8 s, permanecendo constantes em tempos superiores, como pode ser observado na Figura 4.3. O tempo de 1,8 s, ou 50  $\mu$ L de solução, foi selecionado para este trabalho.



**Figura 4.3** Efeito do tempo de amostragem sobre o sinal analítico, n=3.

O comprimento da bobina helicoidal foi avaliado no intervalo de 30 cm a 120 cm. Como observado na Figura 4.4, o valor de absorbância aumentou com o aumento do comprimento da bobina helicoidal, até 50 cm, mantendo-se constante

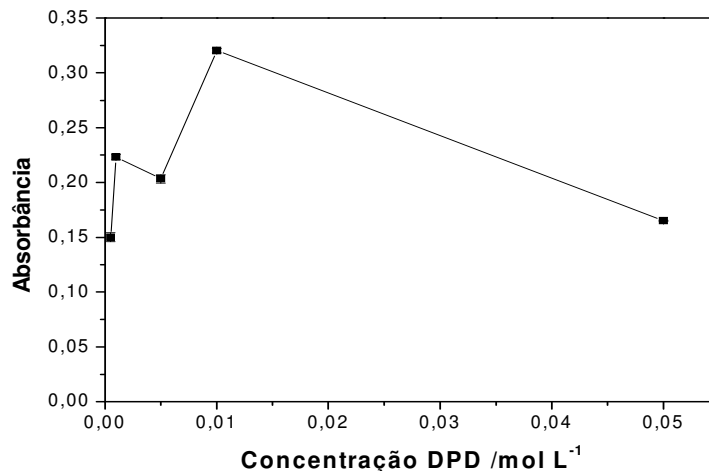
até 80 cm; em seguida, o sinal diminuiu. O valor de 50 cm foi escolhido a fim de se obter um ganho na frequência analítica, uma vez que, a partir desse ponto, o sinal se apresentou estável.



**Figura 4.4** Efeito do comprimento da bobina helicoidal sobre o sinal de absorbância, n=3.

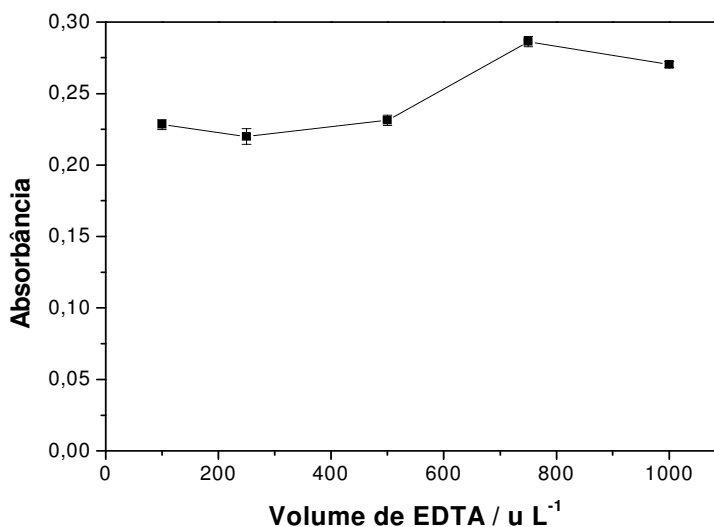
Depois de estudados os parâmetros físicos do sistema em fluxo, foram calculados os parâmetros químicos.

O efeito da concentração do reagente N,N'-dietil-p-fenilenodiamina (DPD), na determinação de hipoclorito em alvejantes, foi avaliado no intervalo de concentração de  $5 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. O resultado desse estudo pode ser observado na Figura 4.5. O sinal analítico aumentou gradativamente com o aumento da concentração do DPD, até o valor de  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, decrescendo, em seguida, para maiores valores de concentração do reagente. Sendo assim, selecionou-se a concentração de  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> desse reagente cromogênico.



**Figura 4.5** Efeito da concentração do reagente (DPD) sobre o sinal analítico ( $5 \times 10^{-4}$ ;  $1 \times 10^{-3}$ ;  $5 \times 10^{-3}$ ;  $1 \times 10^{-2}$  e  $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>), n=3.

Foi avaliado o melhor volume de solução de EDTA 0,3 mol L<sup>-1</sup> a ser acrescentada na do DPD. Como pode visto na Figura 4.6, o valor escolhido foi de 800  $\mu$ L ( $0,024$  mol L<sup>-1</sup>) de solução de EDTA, para um volume final de solução de reagente de 10 mL, uma vez que esse valor apresentou o maior sinal analítico.



**Figura 4.6** Efeito do volume da solução de EDTA sobre o sinal analítico ( $3,0 \times 10^{-3}$ ;  $7,5 \times 10^{-3}$ ;  $1,5 \times 10^{-2}$ ;  $2,2 \times 10^{-2}$  e  $3,0 \times 10^{-2}$ ), n=3.

A solução de EDTA foi acrescentada com o objetivo de complexar alguns cátions metálicos que (como por exemplo, o Fe<sup>3+</sup>) poderiam interferir nas determinações do analito presente, nos alvejantes.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros físicos e químicos avaliados do sistema FIA, para determinação de hipoclorito em alvejantes.

**Tabela 4.1** Parâmetros otimizados para o sistema FIA, na determinação de hipoclorito em alvejantes.

Parâmetros	Valores estudados	Valor selecionado
Solução tampão acetato / pH	3,5 a 5,9	4,9
Vazão / mL min <sup>-1</sup>	0,5 a 2,7	1,7
Tempo de amostragem / s	1,0 a 2,0	1,8
Bobina helicoidal / cm	30 a 120	50
Concentração DPD / mol L <sup>-1</sup>	5x10 <sup>-4</sup> a 5x10 <sup>-2</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>
Volume de EDTA 0,3 mol L <sup>-1</sup> / µL	100 a 1000	800

#### 4.1.2 Estudo de interferentes em potencial

Depois dos parâmetros físicos e químicos otimizados, foram estudados alguns íons que poderiam interferir na determinação de hipoclorito em alvejantes, na concentração dez vezes maior e na mesma concentração de hipoclorito (1,47x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> ou 11,0 mg L<sup>-1</sup>).

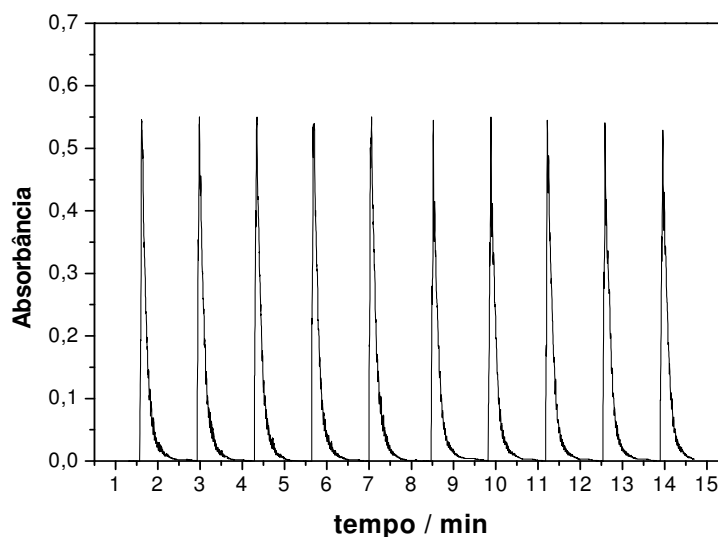
A Tabela 4.2 mostra a porcentagem de recuperação do analito, na presença desses íons. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que nenhum dos íons estudados apresentou interferência significativa.

**Tabela 4.2** Porcentagem de recuperação do analito estudado (hipoclorito), na presença de alguns íons e com o acréscimo da solução de EDTA na solução de DPD.

Íons estudados	% Recuperação 1:1	% Recuperação 10:1
Na <sup>+</sup>	97,2	96,9
K <sup>+</sup>	98,5	98,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	102,6	102,1
Mg <sup>2+</sup>	104,7	105
Ca <sup>2+</sup>	99,1	100,5
Fe <sup>3+</sup>	96,1	96,9
Ba <sup>2+</sup>	100,3	99,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	101,8	102,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	102,1	101,2

### 4.1.3 Estudo da repetibilidade e da frequência analítica

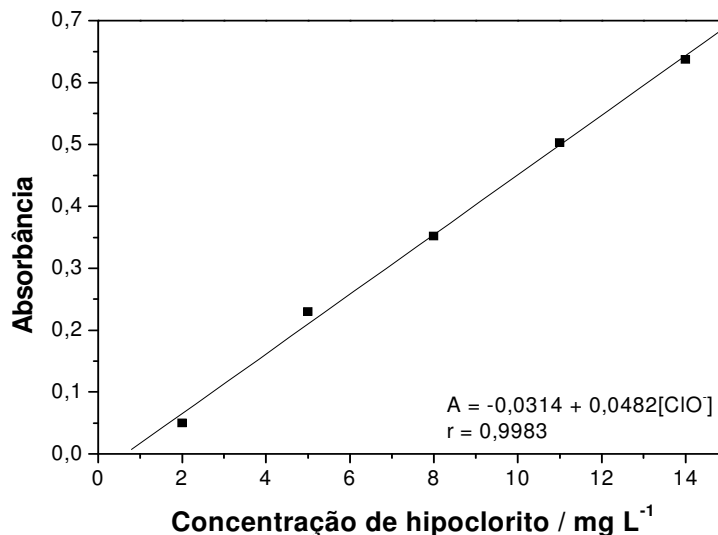
No estudo da repetibilidade, apresentado na Figura 4.7, houve um desvio padrão relativo (RSD) de 1,4% para dez determinações sucessivas (n=10) do íon hipoclorito ( $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), indicando, assim, que o método proposto apresenta uma boa repetibilidade. Nessas condições experimentais, obteve-se uma frequência analítica de 45 determinações por hora.



**Figura 4.7** Estudo da repetibilidade do hipoclorito ( $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), n=10, (RSD=1,4%), n=3.

### 4.1.4 Curva analítica

Após a otimização de todos os parâmetros do sistema em fluxo, foi obtida a curva analítica, para determinação de hipoclorito em alvejantes (Figura 4.8), com adições sucessivas, em triplicatas, de soluções padrão de hipoclorito, no intervalo de concentração de  $2,68 \times 10^{-5}$  a  $1,88 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (2 a  $14 \text{ mg L}^{-1}$ ).



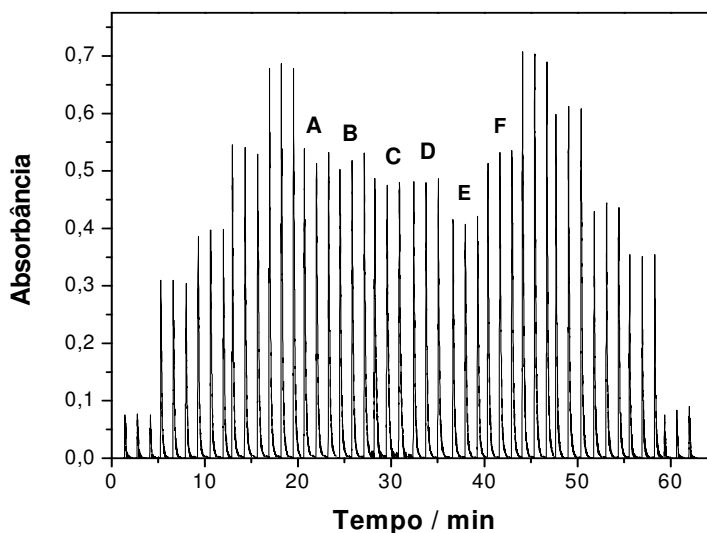
**Figura 4.8** Curva analítica obtida para determinação de hipoclorito em alvejantes (2,0; 5,0; 8,0; 11 e 14 mg L<sup>-1</sup>), n=3.

O sistema em fluxo apresentou boa linearidade ( $r=0,9983$ ) no intervalo de concentração de  $2,68 \times 10^{-5}$  a  $1,88 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (2 a 14 mg L<sup>-1</sup>), com um limite de detecção de  $6,48 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (ou 0,50 mg L<sup>-1</sup>). A frequência analítica foi de 45 determinações por hora, gerando, por determinação, um consumo de reagente (DPD) de 0,13 mg (50  $\mu$ L de solução) e um volume de 100  $\mu$ L de resíduo. Fez-se o estudo de adição e recuperação para as seis amostras de águas sanitárias, sendo obtidas recuperações que variavam entre 97% e 102,5% (determinações em triplicata), mostrando que não há interferência significativa da matriz, nessas amostras, na determinação do analito.

Os resíduos gerados durante todo o desenvolvimento do método proposto foram armazenados e enviados para a UGR (unidade de gestão de resíduos).

#### 4.1.5 Análise das amostras

Na Figura 4.9, observam-se os sinais transientes obtidos para soluções padrão de hipoclorito e para seis amostras de alvejantes de procedência. Da esquerda para direita: soluções padrão de hipoclorito, em triplicata, variando de  $2,68 \times 10^{-5}$  a  $1,88 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (2 a 14 mg L<sup>-1</sup>), seis amostras de alvejantes (A, B, C, D, E e F), em triplicata, e, novamente, as soluções padrão de hipoclorito.



**Figura 4.9** Sinais transientes das soluções padrão (2,0; 5,0; 8,0; 11 e 14 mg L<sup>-1</sup>) e das amostras em triplicatas.

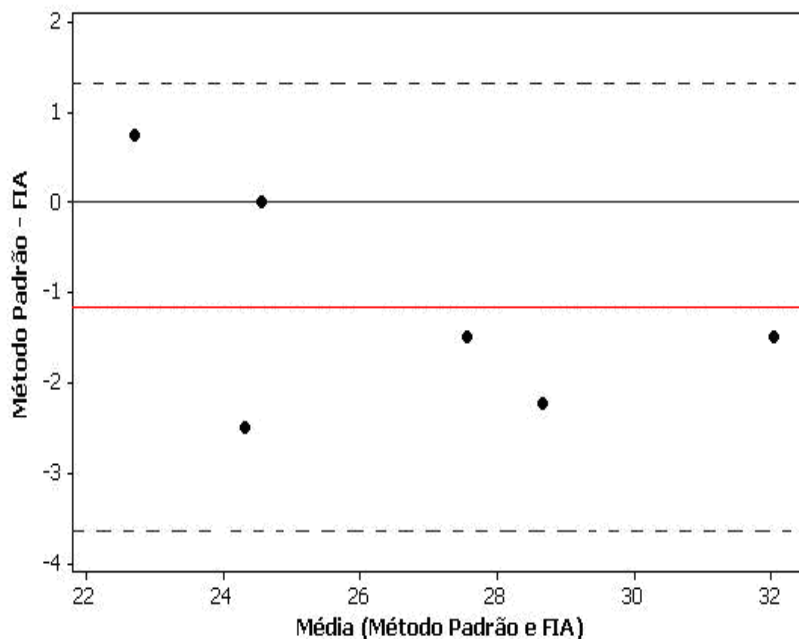
A Tabela 4.3 apresenta os resultados das concentrações de hipoclorito em alvejantes, obtidos pela titulação iodométrica (Standard Method<sup>10</sup>) e pelo método proposto (FIA).

**Tabela 4.3** Concentração de hipoclorito (10<sup>3</sup> mg L<sup>-1</sup>) para ambos os métodos.

Amostras	Standard Method <sup>10</sup>	Método proposto (FIA)	Er%
A	31,29 ± 0,01	32,78 ± 0,01	4,7
B	26,82 ± 0,01	28,31 ± 0,03	5,5
C	24,58 ± 0,01	24,56 ± 0,01	-0,10
D	23,09 ± 0,01	25,58 ± 0,00	10,7
E	23,09 ± 0,02	22,35 ± 0,01	-3,2
F	27,56 ± 0,01	29,80 ± 0,01	8,1

A Figura 4.10 apresenta um método descritivo, introduzido por Bland e Altman<sup>96</sup>, para se avaliar a concordância entre os métodos (proposto e titulação iodométrica do Standard Method<sup>10</sup>). A região entre as linhas pontilhadas mostra os limites (-3,66; 1,33) dessa concordância, com 95% de confiança, isto é, espera-se que 95% das diferenças entre as medidas dos dois métodos, em futuras medições, estejam entre esses limites. A linha vermelha mostra a média da diferença dos resultados obtidos, empregando-se os dois métodos analíticos. Essa metodologia é

bastante utilizada por profissionais das mais diversas áreas, atingindo, aproximadamente, 1600 citações por ano, em artigos científicos<sup>97</sup>.



**Figura 4.10** Gráfico proposto por Bland e Altman<sup>96</sup>.

A Tabela 4.4 mostra alguns valores representativos, obtidos pelo método analítico proposto e, também, em alguns trabalhos encontrados na literatura, desenvolvidos para determinação de hipoclorito em alvejantes.

**Tabela 4.4** Tabela comparativa de métodos desenvolvidos para determinação de hipoclorito em alvejantes.

Figuras de mérito	Borges e Reis <sup>16</sup>	March e Simonet <sup>6</sup>	Ramos <i>et al.</i> <sup>15</sup>	Método proposto
Linearidade /mol L <sup>-1</sup>	2,0x10 <sup>-4</sup> a 1,34x10 <sup>-3</sup>	9,4x10 <sup>-4</sup> a 5,6x10 <sup>-3</sup>	1,4x10 <sup>-3</sup> a 8,6x 10 <sup>-3</sup>	2,68x10 <sup>-5</sup> a 8,8x10 <sup>-4</sup>
L D/ mol L <sup>-1</sup>	6,04x10 <sup>-5</sup>	1,34x10 <sup>-4</sup>	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	6,84x10 <sup>-6</sup>
F A/ det h <sup>-1</sup>	20	12	80	45
R S D %	2,5	-	0,2	1,4

Como se observa, o método proposto apresentou melhor linearidade e limite de detecção, quando comparado aos outros encontrados na literatura.

O procedimento desenvolvido por Ramos *et al.*<sup>15</sup> apresentou uma frequência analítica maior e um desvio padrão menor; porém, o método é trabalhoso



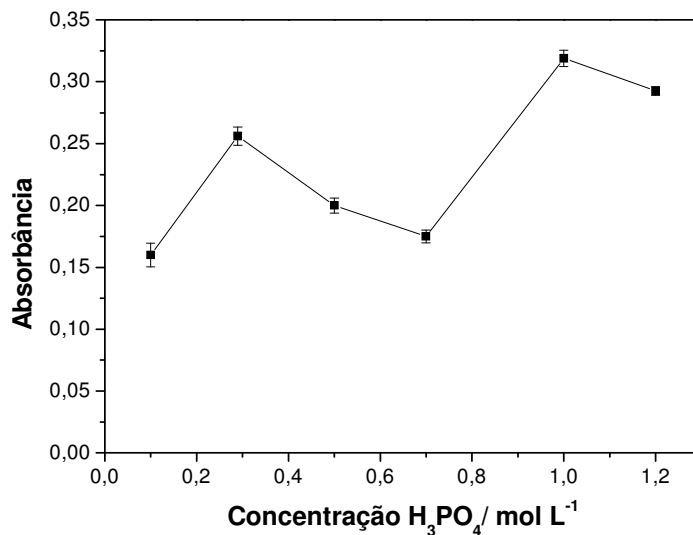
e moroso, uma vez que, para se obter o extrato da planta (necessário para a preparação do reagente), é preciso deixar 25,0 g de pétalas frescas da flor azaléia imersas em 100 mL de etanol, por 48 horas. Em seguida, deve-se filtrar a solução, levando-a, depois, para o rota-evaporador, a 40 °C, para que todo o solvente seja evaporado, restando apenas um líquido viscoso, que será utilizado na preparação do reagente.

O método proposto por Borges e Reis<sup>16</sup> utilizou o mesmo reagente (DPD) que o proposto neste trabalho; no entanto, este apresentou melhores valores representativos, além de se tratar de um procedimento mais simples, fácil e rápido que o sistema desenvolvido por esses autores.

## **4.2 Determinação de cloro em águas de abastecimento, utilizando-se o sistema em fluxo com longo caminho óptico e multicomutação**

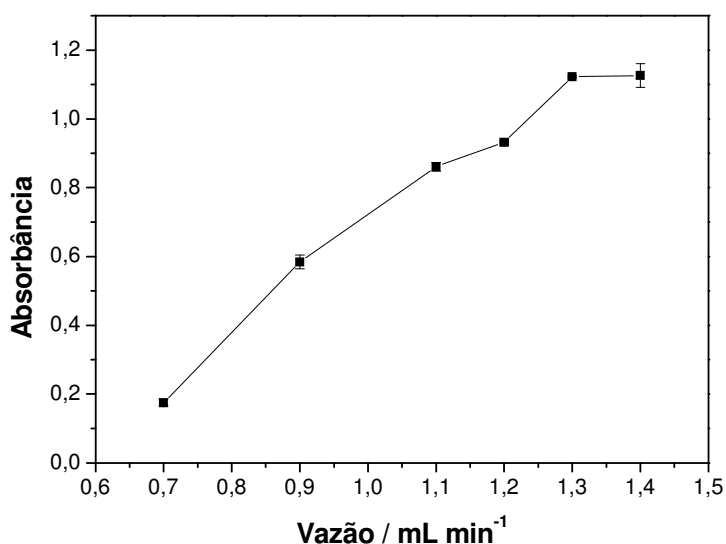
### **4.2.1 Estudos dos parâmetros físicos e químicos do sistema FIA-LCO**

Avaliou-se a influência da solução de ácido clorídrico(HCl) e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) como solução transportadora sobre o sinal analítico. O ácido clorídrico não proporcionou uma boa resposta analítica, ao contrário do ácido fosfórico, que foi então selecionado e estudado em diferentes concentrações, como apresentado na Figura 4.11. De acordo com os resultados obtidos, a melhor concentração de ácido fosfórico foi de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo empregada no restante do trabalho experimental.



**Figura 4.11** Efeito da concentração da solução transportadora (ácido fosfórico) sobre o sinal analítico,  $n=3$ .

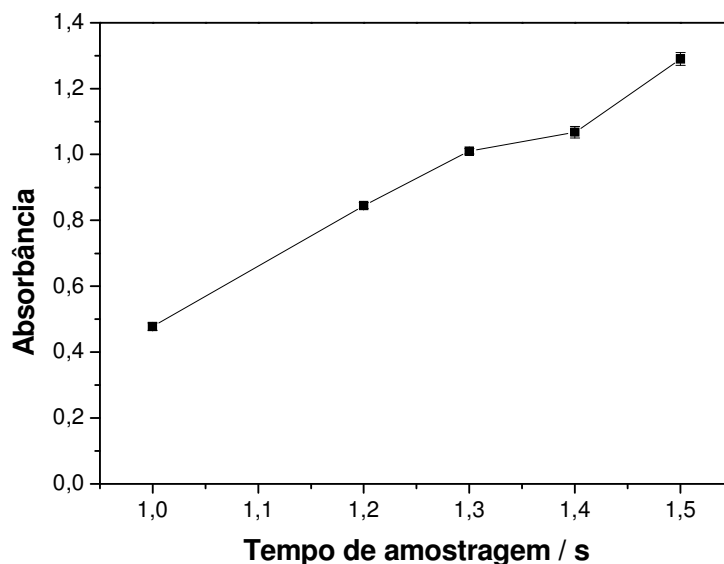
A vazão foi avaliada no intervalo de 0,7 a 1,4  $mL\ min^{-1}$ , como se observa na Figura 4.12. O sinal de absorbância aumentou gradativamente com a vazão, até 1,3  $mL\ min^{-1}$ ; depois, o sinal analítico permaneceu constante em vazões superiores. A vazão selecionada foi de 1,1  $mL\ min^{-1}$ , uma vez que, nela, o valor de absorbância foi significativo e proporcionou boa precisão, exatidão e estabilidade da linha base.



**Figura 4.12** Efeito da vazão sobre o sinal analítico,  $n=3$ .

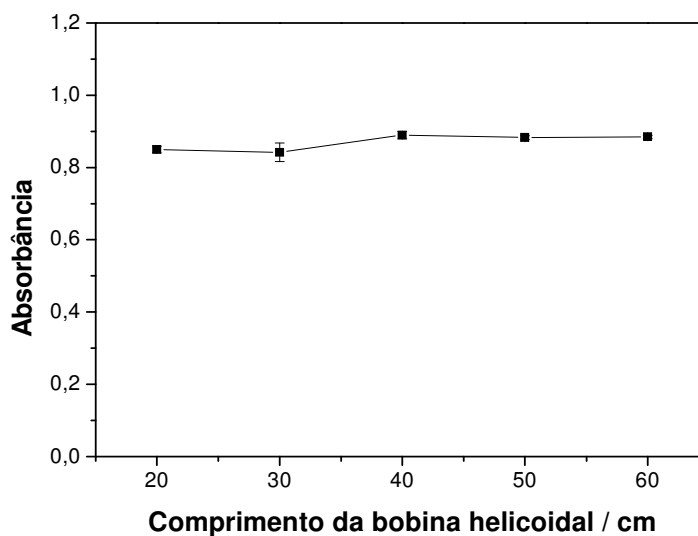
Outro parâmetro estudado foi o tempo de amostragem (Figura 4.13), que variou de 1,0 s a 1,5 s. O sinal analítico aumentou gradativamente com o tempo

de amostragem. O tempo de 1,3 s foi selecionado, pois apresentou valor significativo de absorbância, desvio padrão baixo e estabilidade da linha base.



**Figura 4.13** Efeito do tempo de amostragem sobre o sinal analítico, n=3.

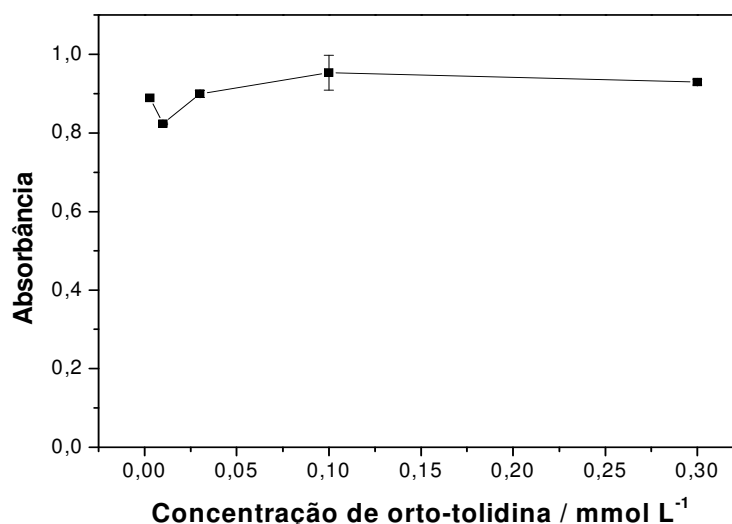
O último parâmetro físico estudado foi o comprimento da bobina helicoidal. Foi avaliado o sinal analítico, num intervalo de comprimento de 20 cm a 60 cm. Como os sinais de absorbância foram próximos, o comprimento de 40 cm foi selecionado com a intenção de se obter uma melhor homogeneização entre amostra e reagente (Figura 4.14).



**Figura 4.14** Efeito do sinal analítico sobre o comprimento da bobina helicoidal, n=3.

Depois de todos os parâmetros físicos otimizados, foi avaliada a concentração do reagente orto-Tolidina sobre o sinal analítico. O intervalo de

concentração estudado variou de  $3 \times 10^{-4}$  a  $3 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Como se observa na Figura 4.15, o sinal analítico não variou de maneira significativa; então, como um dos objetivos do trabalho era usar-se uma baixa concentração de reagente, a escolhida foi de  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. O valor de  $3 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> não foi selecionado, uma vez que, para concentrações de cloro igual ou inferior a 0,3 mg L<sup>-1</sup>, o sinal analítico não foi significativo, e o desvio padrão obtido foi muito elevado.



**Figura 4.15** Efeito do sinal analítico sobre a concentração do reagente orto-Tolidina ( $3 \times 10^{-6}$ ;  $1 \times 10^{-5}$ ;  $3 \times 10^{-5}$ ;  $1 \times 10^{-4}$  e  $3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), n=3.

A Tabela 4.5 mostra os parâmetros físicos e químicos do sistema FIA-LCO, avaliados para determinação de cloro em águas de abastecimento.

**Tabela 4.5** Parâmetros otimizados do sistema FIA-LCO, para determinação de cloro em águas de abastecimento.

Parâmetros	Intervalo estudado	Valor selecionado
Solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / mol L <sup>-1</sup>	0,1 a 1,2	1,0
Vazão das soluções / mL min <sup>-1</sup>	0,7 a 1,3	1,1
Tempo de Amostragem / s	1,0 a 2,0	1,2
Bobina helicoidal / cm	20 a 60	40
Concentração de o-Tolidina / mol L <sup>-1</sup>	$3 \times 10^{-4}$ a $3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-5}$

## 4.2.2 Estudo de interferentes em potencial

Foram avaliados alguns íons presentes em águas, que podem interferir na determinação de cloro, em concentração dez vezes maior e na mesma concentração que o cloro ( $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ou  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

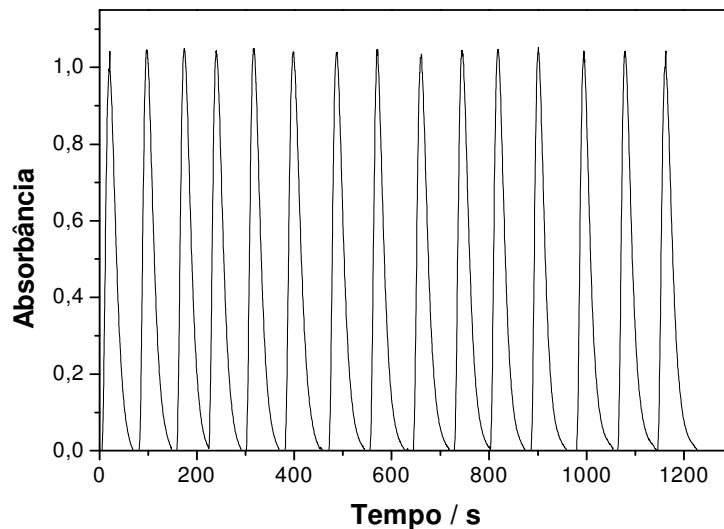
A Tabela 4.6 apresenta a porcentagem de recuperação do analito, na presença de alguns íons. Como se verifica, nenhum íon apresentou interferência significativa.

**Tabela 4.6** Porcentagem de recuperação do analito estudado (cloro), na presença de alguns íons..

Íons estudados	% Recuperação 1:1	% Recuperação 10:1
Na <sup>+</sup>	97,6	100,3
K <sup>+</sup>	97,9	103,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	95,5	95,7
Mg <sup>2+</sup>	96,2	97,3
Ca <sup>2+</sup>	97,3	98,2
Fe <sup>3+</sup>	97,5	95,2
Ba <sup>2+</sup>	99,2	99,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	97,9	103,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96,2	97,3

## 4.2.3 Estudo da repetibilidade e da frequência analítica

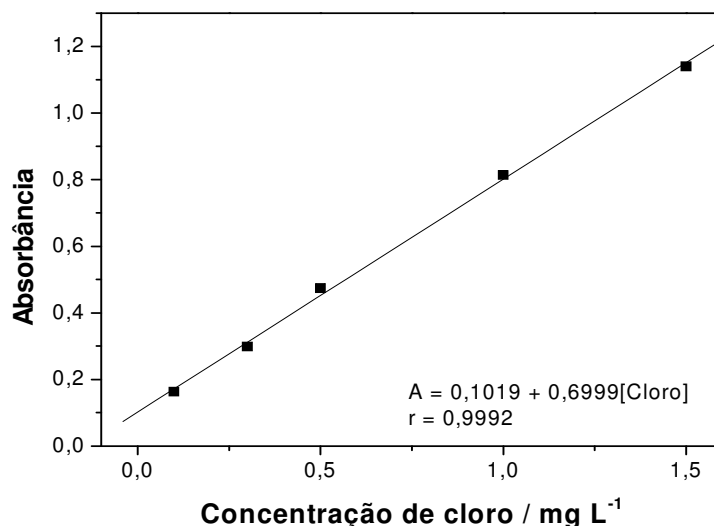
O estudo da repetibilidade, que pode ser visto na Figura 4.16, foi feito para 15 determinações sucessivas (n=15) de cloro ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e mostrou que este método apresentou boa repetibilidade, com um desvio padrão de 1,0% e frequência analítica de 45 determinações por hora.



**Figura 4.16** Estudo da repetibilidade do cloro ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $n=15$ , ( $\text{RSD}=1,0\%$ ).

#### 4.2.4 Curva analítica

Depois de otimizados todos os parâmetros, foi construída a curva analítica, para determinação de cloro em águas de abastecimento (Figura 4.17), com adições sucessivas, em triplicatas, de solução padrão de hipoclorito de sódio, no intervalo de concentração de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $2,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,1$  a  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 4.17** Curva analítica obtida para determinação de cloro em águas de abastecimento ( $0,1$ ;  $0,3$ ;  $0,5$ ;  $1,0$  e  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).  $n=3$

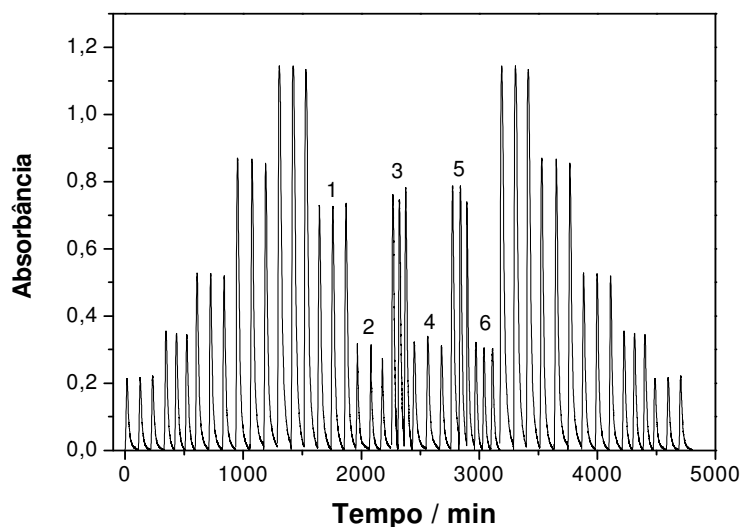
A curva analítica apresentou boa linearidade ( $r=0,9992$ ) no intervalo de concentração de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $2,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,1$  a  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), com um limite de

detecção de  $9,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Obteve-se uma frequência analítica de 45 determinações por hora, um consumo de reagente orto-Tolidina de  $2,56 \times 10^{-4} \text{ mg}$  por análise ( $30 \text{ } \mu\text{L}$  de solução), gerando um volume de  $60 \text{ } \mu\text{L}$  de resíduo por determinação. O estudo de adição e recuperação foi feito para as seis amostras de água de abastecimento, obtendo-se uma recuperação que variou de 96,8% a 104,6%, mostrando que, nas amostras, não houve interferência significativa da matriz, na determinação do analito.

Durante o desenvolvimento do método proposto, todo o volume de resíduo gerado foi armazenado adequadamente e enviado para UGR (unidade de gestão de resíduos).

#### 4.2.5 Análise das amostras

Na Figura 4.18, observam-se os sinais transientes obtidos para soluções padrão de cloro e para amostras de água de abastecimento. Da esquerda para direita: soluções padrão de cloro, em triplicata, variando de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $2,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,1$  a  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), seis amostras de água de abastecimento (1, 2, 3, 4, 5 e 6), em triplicata, e, novamente, a soluções padrão de cloro, em concentrações decrescentes.



**Figura 4.18** Sinais transientes das soluções padrão ( $0,1$ ;  $0,3$ ;  $0,5$ ;  $1,0$  e  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e das amostras, em triplicatas.

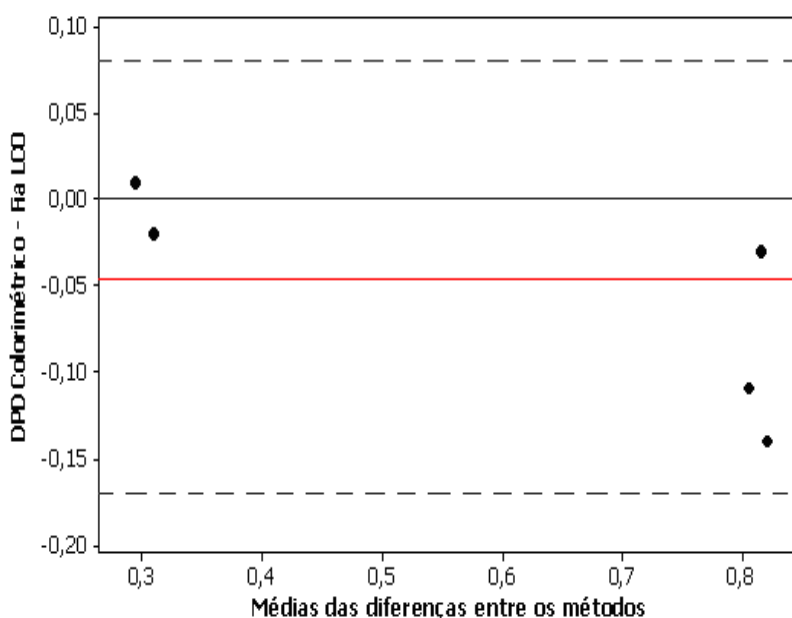
A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos para a determinação de cloro em águas de abastecimento, empregando-se o método da CETESB (*Kit* DPD colorimétrico) e o proposto (FIA-LCO) neste trabalho.

**Tabela 4.7** Concentração de cloro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) obtida em ambos os métodos.

Amostras	Kit DPD colorimétrico	Método proposto FIA-LCO	Er%
1	$0,80 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,01$	3,7
2	$0,30 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,01$	-3,3
3	$0,75 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,01$	14,6
4	$0,30 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,01$	6,6
5	$0,75 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,03$	18,6
6	$0,30 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,01$	-3,3

Observou-se que o método proposto (FIA-LCO) apresentou resultados semelhantes aos da CETESB (*Kit* DPD colorimétrico), com um nível de confiança de 95%.

A Figura 4.19 apresenta um método descritivo, introduzido por Bland e Altman<sup>96</sup>, para se avaliar a concordância entre os métodos. A região entre as linhas pontilhadas mostra os limites  $(-0,17; 0,08)$  dessa concordância. A linha vermelha mostra a média das diferenças entre os resultados obtidos, quando se empregaram os dois métodos analíticos.



**Figura 4.19** Gráfico proposto por Bland e Altman<sup>95</sup>.



A Tabela 4.8 apresenta alguns valores significativos, obtidos pelo método proposto (FIA-LCO) e por outros publicados na literatura, para a determinação de cloro em águas de abastecimento.

**Tabela 4.8** Tabela comparativa de métodos desenvolvidos para determinação de cloro em águas de abastecimento.

Figuras de mérito	Icardo <i>et al.</i> <sup>54</sup>	March <i>et al.</i> <sup>37</sup>	Pobozy <i>et al.</i> <sup>52</sup>	Método proposto
Linearidade / mol L <sup>-1</sup>	6,71x10 <sup>-7</sup> a 1,74x10 <sup>-5</sup>	0 a 6,71x10 <sup>-5</sup>	1,34x10 <sup>-6</sup> a 1,34x 10 <sup>-5</sup>	1,34x10 <sup>-6</sup> a 2,01x10 <sup>-5</sup>
L D / mol L <sup>-1</sup>	6,71x10 <sup>-7</sup>	8,05x10 <sup>-7</sup>	4,02 x 10 <sup>-7</sup>	9,39 x10 <sup>-8</sup>
Sensibilidade / mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	5,25x10 <sup>4</sup>	2,09x10 <sup>3</sup>	1,42x10 <sup>3</sup>	5,22x10 <sup>4</sup>
F A / det h <sup>-1</sup>	38	11	50	45
R S D %	1,5	-	1,2	1,0

De acordo com esses dados, o método proposto apresentou menores limite de detecção e desvio padrão, quando comparado aos demais procedimentos descritos na literatura.

A sensibilidade do sistema proposto foi superior às observadas nos métodos desenvolvidos por Pobozy *et al.*<sup>52</sup> e March *et al.*<sup>37</sup> e equivalente àquela obtida naquele estudado por Icardo *et al.*<sup>54</sup>.

Melhores resultados para sensibilidade e linearidade poderiam ser obtidos aumentando-se o tempo de amostragem e concentração do reagente (orto-Tolidina). Porém, como um dos objetivos deste trabalho era utilizar menor concentração de reagente e, conseqüentemente, menor geração de efluentes, optou-se por manter a sensibilidade e a linearidade. Outro fator que contribuiu para essa decisão foi que variação de concentração da linearidade obtida está dentro da faixa de concentração exigida pela CETESB, para determinação de cloro em águas de abastecimento.

O sistema desenvolvido por Pobozy *et al.*<sup>52</sup> apresentou uma freqüência analítica um pouco maior que a do proposto nesta pesquisa. Seria possível aumentar a freqüência analítica do sistema (FIA-LCO), diminuindo-se o comprimento da bobina helicoidal e o número de leituras. Como a diferença entre as freqüências analíticas é pequena, optou-se por manter aquela obtida neste trabalho.

Para a execução do método proposto, utilizou-se um volume de 30  $\mu\text{L}$  de reagente ( $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) por análise, enquanto que, no sistema desenvolvido por March *et al.*<sup>37</sup> foi empregado um volume de 50  $\mu\text{L}$  ( $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Em ambos os procedimentos, para determinação do cloro, foi utilizada solução de orto-Tolidina, reagente de alta toxicidade; por isso, quanto menor for a concentração ou volume do reagente, por determinação, menor será o impacto ambiental causado pelo efluente gerado. Cabe enfatizar que todos os efluentes gerados neste trabalho foram devidamente tratados, antes do descarte no ambiente, ou enviados para a estação de tratamento de rejeitos da UFSCar.

**CAPITULO V**  
**CONCLUSÕES**

## 5. Conclusões

O método espectrofotométrico em fluxo desenvolvido para a determinação de hipoclorito em alvejantes empregando-se célula em fluxo de 1,0 cm de caminho óptico e multicomutação apresentou resultados bastante satisfatórios. Houve boa linearidade ( $2,68 \times 10^{-5}$  a  $1,88 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), bom limite de detecção ( $6,48 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) e frequência analítica de 45 determinações por hora. O uso da multicomutação possibilitou o consumo 0,13 mg do reagente por determinação e gerando apenas 100 µL de efluentes, pois somente quantidades necessárias de reagente e amostra, para a determinação de hipoclorito, foram direcionadas para o fluxo transportador. O método proposto dispensou pré-tratamento de amostra e mostrou ser simples, fácil e muito eficiente para a determinação de hipoclorito em alvejantes. O sistema de análise em fluxo por multicomutação permitiu a mecanização/automação do procedimento, aumentando a versatilidade com o emprego de dispositivos de comutação discreta para construção dos módulos de análise. Devido à adição intermitente, o consumo de reagentes e a geração de resíduos foram reduzidos em relação aos procedimentos clássicos de análise em fluxo. No entanto, no método padrão (titulação iodométrica), houve (por análise) um consumo de 50 mL de amostra, maior número e consumo de reagentes empregados e uma frequência analítica estimada de aproximadamente três determinações por hora.

O método espectrofotométrico desenvolvido para a determinação de cloro em águas de abastecimento empregando-se um sistema de análise em fluxo com longo caminho óptico (FIA-LCO), mostrou-se muito promissor, apresentando resultados satisfatórios, quando comparado ao método usado pelas estações de tratamento de água, inclusive a CETESB (*kit* DPD-colorimétrico). A curva analítica apresentou uma linearidade de  $1,34 \times 10^{-6}$  a  $2,01 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, uma sensibilidade de  $5,22 \times 10^{-4}$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> e frequência analítica de 45 determinações por hora. O uso da célula de longo caminho óptico (100 cm) possibilitou diminuição no limite de detecção ( $9,39 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>), menor consumo de reagente ( $2,56 \times 10^{-4}$  mg por determinação) e, conseqüentemente, baixo volume de efluente (60 µL por determinação). A multicomutação permitiu o emprego mais adequado da solução de o-Tolidina e da amostra, pois somente quantidades necessárias dessas soluções, para a determinação de cloro, foram deslocadas para o fluxo transportador.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Referências Bibliográficas

1. OLIVEIRA, W. E. "Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água". 2ª Edição Revisada, São Paulo, 1976.
2. LUPETTI, K.O. *Desenvolvimento de Procedimento em Fluxo com Detecção Amperométrica e Espectrofotometria com Longo Caminho Óptico e Luminescência para Determinação de Surfactantes e Compostos Fenólicos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 112 p.
3. ABICLOR, *Manual do Hipoclorito de Sódio*, edição 1993.
4. POWEL, FABRICATION & MANUFACTURING INC, *Sodium Hypochlorite: General Information Handbook*. 8, 2002.
5. Portaria 89, de 25 de Agosto de 1994 do ministério da saúde. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/legis/portaria](http://www.anvisa.gov.br/legis/portaria).
6. MARCH, J.G. & SIMONET, B.M., "A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance", *Talanta*, **73**: 232, 2007.
7. Disponível em: [www.inmetro.com.br](http://www.inmetro.com.br).
8. SALDANHA, M.E.P., Ameaça a Saúde Pública. *Jornal O Globo*, 2005
9. PACHIONE, A.R., Química e Derivados, ed 402, 2002. Disponível em: [www.quimicaederivados.com.br](http://www.quimicaederivados.com.br)
10. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1992
11. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D. & THOMAS, M. J. K. "Vogel - Análise Química Quantitativa". 241, 2002.
12. UNDERWOOD, A. L. & DAY-JR, R. "A Quantitative Analysis". 4<sup>th</sup> ed., 187, 1980.
13. FRITZ, J. S. & SCHENK, G. H. "Quantitative Analytical Chemistry". 4<sup>th</sup> ed, 276, 1979.
14. GENGAN, P. & JONNALAGADDA, S. B. "New spectrophotometric method with  $\text{KMnO}_4$  for determination of hypochlorite in commercial". *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **19**: 1, 2005.
15. RAMOS, L. A. ; PRIETO, K. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. & CAVALHEIRO, C. C. S. "Determination of hypochlorite in bleaching products with flower extracts to demonstrate the principles of flow injection analysis". *J. Chem. Education*, **82**: 1815, 2005.

16. BORGES, S. S. & REIS, B. F. "An automatic falling system based on multicommutation process for photometric chlorine determination in bleach". *Anal. Chim. Acta* **600**: 66, 2007.
17. MESQUITA, R. B. R. & RANGEL, A. O. S. S. "Gas diffusion sequential injection system for the spectrophotometric determination of free chlorine with *o*-dianisidine", *Talanta*, **68**: 268, 2005.
18. LAUBUSCH, E. J. *Chlorination and other disinfection processes. In: Water Quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies* (American Water Works Association), New York: McGraw-Hill Book Company, 1971, p. 158.
19. AZEVEDO NETTO, J. M. *Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água*, 3<sup>o</sup> ed, São Paulo, CETESB/ASCESTESB, 1987, cap. 24.
20. STANIER, R. Y.; DOUDOROFF, M. & ADELBERG, E. A. *Mundo dos Micróbios*. São Paulo, EDUSP, 1969. p. 21.
21. MEYER, S. T. *Cad. Saúde Públ., Rio de Janeiro*, 1994. p. 99.
22. CUBILLOS, A. *Calidad y Control de La Polucion del Agua*. Mérida: CIDIAT/Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Águas y Tierras. (Mimeo.) (Serie Ambiente y Recursos Naturales Renovables, AR 14) 1981.
23. HESPANHOL, I; AZEVEDO NETTO, J. M. & BOTELHO, M. H. C.; *Usos do Cloro na Engenharia Sanitária e Ambiental – Novas Tecnologias de Aplicação e Quantificação dos Impactos Associados*, Revista DAE 130, 1982. p. 61.
24. ROSSIN, A. C. Desinfecção. In: *Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água* (Tratamento de Água). São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1987. p. 939.
25. BAZZOLI, N. *O Uso da Desinfecção no Combate à Cólera*. Apostila da Fundação Nacional de Saúde – Coordenação Regional de Minas Gerais. Recife: FNS/Opas. (Mimeo.), 1993.
26. OLIVEIRA, A. F. *Avaliação de Sistemas de Injeção em Fluxo Com Zonas Coalescentes Assíncronas: Determinação Simultânea de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e Cloro Livre/Cloro Combinado* São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Dissertação de mestrado, 96 p.
27. KIRK J. R. & MITCHELL S.K., in: R.L. Jolley, W.A. Brungs, R.B. Cumming Eds., *Risks and Benefits Associated with Chlorine in the Food Industry, in Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980.
28. LEME, F. P. *Teoria e Técnica de Tratamento de Água*, 1979. p. 284.
29. DEGRÉMONT, *Water Treatment Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1979.
30. TORRES, R. G. *Manual de Tratamiento de Águas*, 1969. p. 123.

31. OPAS (Organización Panamericana de la Salud), Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumes I, II e III. Ginebra, 1987.
32. BEM-HUR, L. B. Águas, Saúde e Desinfecção, *Apostila da CETESB*, Disponível em: <http://biblioteca.CETESB.sp.gov.br>
33. SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos), disponível em: [www.saaesaocarlos.com.br](http://www.saaesaocarlos.com.br)
34. FAIR, G. M.; GEYER, J. C. & OKUNDA, D. A. *Purification de Águas y Tratamiento y Remoción de Águas Residuales*. México, Limusa-Wiley, 1971, p.421.
35. JOHNSON, J. D. & OBERBY, R.; *Stabilized Neutral Orthotolidine, SNORT, Colorimetric Method for Chlorine, Anal. Chem.*, **41**: 1744 , 1969.
36. JUNGREIS, E.; *Spot Test Analysis- Clinical, Environmental, Forensic and Geochemical Application*. 1984. p.167.
37. MARCH J. G.; GUAL, M. & SIMONET, B. M. "Determination of residual chlorine in greywater using o-tolidine". *Talanta*, **58**: 995, 2002.
38. LEGGETT, J.; CHEN, N. H. & MAHADEVAPPA, D. S., "Rapid determination of residual chlorine by flow injection analysis", *Analyst*. **107**: 433, 1982.
39. PALIN, A. T., " The determination of free and chloramine in water by the use of dietyl-p-phenylene diamine", *J. Amer Water Works Assoc.*, **49**, 873, 1957.
40. MICHAELIS, L.; CHUBERT, M. P. & GRANICK, S. "The free radicals of type of wurster's salts", *J. Am. Chem. Soc.*, **61**: 1981, 1939.
41. GORDON, G.; SWEETIN, D. L.; SMITH, K. & PACEY, G. E. "Improvements in the N,N-diethyl-p-phenylenediamine methods for the determination of free and combined residual chlorine through the use of FIA". *Talanta*, **38**: 145, 1991.
42. ZHANG, M.; ZHANG, Q. & FANGB, Z. "Colour reaction of free chlorine with p-amino-N,N'-diethylaniline in the presence of alcohol and its analytical application", *Talanta*. **43**: 741, 1996.
43. CARLSSON, K.; MOBERG, L. & KARLBERG, B. "The miniaturisation of the standard method based on the N,N '-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine", *Water Research*, **33**: 375, 1999.
44. MOBERG, L. & KARLBERG, B. "An improved N,N '-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection". *Anal. Chim. Acta*. **407**: 127, 2000.



45. DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; MARQUES, M. S. & DEL-FABRO, L.D. "Monitoring of free chlorine in dialysis fluids using the spectrophotometric N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method and multivariate calibration", *Anal. Letters*. **35**: 2617, 2002.
46. CHAMSI, A. Y. & FOGG, A. G. "Application of the reductive flow injection amperometric determination of the iodine at a glassy carbon electrode to the iodometric determination of hypochlorite and hydrogen peroxide". *Analyst*. **111**: 879, 1986.
47. SAAD, B.; WAI, W. T.; MOHD.ALI, A. S. & SALEH, M. I. "Sequential flow injection determination of chlorine species using a triiodide-selective electrode detector". *Analytical Science*, **22**: 45, 2006.
48. JIN, J.; SUZUKI, Y.; ISHIKAWA, N. & TAKEUCHI, T. "A miniaturized fia system for the determination residual chlorine in environmental water samples". *Analytical Sciences*, **20**: 205, 2004.
49. BALLESTA CLAVER, J.; VALENCIA MIRÓN, M. C. & CAPITÁN-VALLVEY, L.F. "Determination of hypochlorite in water using a chemiluminescent test strip". *Anal. Chim. Acta*. **522**: 267, 2004.
50. NAKAMURA, M. M.; COICHEV, N.; LIN, J. M. & YAMADA, M.; Flow-injection Investigation of the chemiluminescent reaction of bis (2,4,6(trichlorophenyl)oxalate) with free chlorine". *Anal. Chim. Acta*, **484**: 101, 2003.
51. KANG, C.; XI, D.; ZHOU, S. & JANG, Z. "A novel and selective spectral method for the determination of trace chlorine in water basing on the ressonace scattering effect of rhodamine B – I<sub>3</sub> association nanoparticles". *Talanta*, **68**: 974, 2006.
52. POBOZY, E.; PYRZYNSKA, K.; SZOSTEK, B. & TROJANOWICZ, M. "Flow injection spectrophotometric determination of free residual chlorine in water with 3,3'-dimethylnaphthidine". *Microchemical J.* **51**: 379, 1995
53. VERMA, K.K., JAIN, A. & TOWNSHEND, A. "Determination of free and combined residual chlorine by flow injection spectrophotometry". *Anal. Chim. Acta*. **261**: 233, 1992.
54. ICARDO, M. C.; MATEO, J. V. G. & CATALAYUD, J.M. "Selective chlorine determination by gás diffusion in a tandem flow assembly and spectrophotometric detection with o-dianisidine". *Anal. Chim. Acta*, **443**: 153, 2001.
55. NARAYANA, B.; MATHEW, M.; VIPIN, K.; SREEKUMAR, N.V. & CHERIAN, T. "An easy spectrophotometric method for the determination oh hypochlorite using thionin". *J. Anal. Chim.* **60**: 706, 2005.
56. PASHA, C. & NARAYANA, B. "A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using rhodamine B". *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**: 167, 2007.

57. SAAD, B.; WAI, W. T.; JAB, MD. S; NGAH, W. S. W.; SALEH, M. I. & SLATER, J. M. "Development of flow injection spectrophotometric methods for the determination of free available chlorine and total available chlorine: comparative study". *Anal. Chim. Acta.* **537**: 197, 2005.
58. MESQUITA, R. B. R.; NORONHA, M. L. F. O. B.; PEREIRA, A. I. L.; SANTOS, A. C. F.; TORRES, A. F.; CERDA, V. & RANGEL, A.O.S.S. "Use of tetramethylbenzidine for the spectrophotometric sequential injection determination of free chlorine in waters". *Talanta.* **72**: 1186, 2007.
59. LAVORANTE, A. F.; FERES, M. A. & REIS, B. F. "Multi-commutation in flow analysis: a versatile tool for the development of the automatic analytical procedure focused on the reduction of reagent consumption". *Spectroscopy Letters*, **39**: 631, 2006.
60. GOMES NETO, J. A.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATO, E. A. G. & KRUG, F. J. "Determination of cadmium in fertilizers by flow-injection spectrophotometry". *Anal. Chim. Acta.* **308**: 439, 1995.
61. REIS, B. F.; ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; COSTA, A. C. S. & KORN, M. "Construção de uma cela de fluxo para medidas por espectrofotometria em fase sólida". *Quim. Nova.* **23**: 116, 2000.
62. LEI, W.; FUJIWARA, K. & FUWA, K.; "Determination of phosphorus in natural waters by long-capillary-cell absorption spectrometry". *Anal. Chem.* **55**: 951, 1983.
63. ROCHA, F. R. P. & TEIXEIRA, L. S. "Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis". *Quim. Nova* **27**: 807, 2004.
64. PAPPAS, A. C. H.; STALIKAS, C. D.; FIAMEGOS, Y. CH. & KARAYANNIS, M. I. "Determination of hydrogen peroxide by using a flow injection system with immobilized peroxidase and long pathlength capillary spectrophotometry". *Anal. Chim. Acta.* **455**: 305, 2002.
65. LUPETTI, K. O.; ROCHA, F. R. P. & FATIBELLO-FILHO, O. "An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry". *Talanta*, **62**: 463, 2004.
66. STELLMAN, C. M.; EWING K. J.; BUCHOLTZ, F. & AGGARWAL, I. D. "Determination of BTEX contaminants in water via a long-pathlength fiber-optic raman 'dip-stick'". *Sensors and Actuators B.* **53**: 173, 1998.
67. BONIFÁCIO, V. G.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C.; MARCOLINO-JR, L. H. & FATIBELLO-FILHO, O. "An improved flow system for chloride determination in natural waters exploiting solid-phase reactor and long pathlength spectrophotometry". *Talanta*, **72**: 663, 2007.
68. YAO, W. & BYRNE, R. H, "Determination of trace chromium(VI) and molybdenum(VI) in natural and bottled mineral waters using long pathlength absorbance spectroscopy (LPAS)". *Talanta*, **48**: 277, 1999.

69. COLLINS, G. E.; LU, Q.; PEREIRA, N. & WU, P. "Long pathlength, three-dimensional absorbance microchip". *Talanta*, **72**: 301, 2007.
70. WATERBURY, R. D.; YAO, W. & BYRNE, R. H. "Long pathlength absorbance spectroscopy: analysis of Fe(II) using a 4,5 m liquid core waveguide". *Anal. Chim. Acta.* **357**: 99, 1997.
71. CALLAHAN, M. R.; ROSE, J. B. & BYRNE, R. H. "Long pathlength absorbance spectroscopy: trace copper analysis using a 4.4 m liquid core waveguide". *Talanta*. **58**: 891, 2002.
72. GIMBERT, L. J. & WORSFOLD, P. J. "Environmental applications of liquid-waveguide-capillary cells coupled with spectroscopic detection". *Anal. Chim. Acta.* **26**: 914, 2007.
73. ZANG, J. "Enhanced sensitivity in flow injection analysis using a long pathlength liquid waveguide capillary flow cell for spectrophotometric detection". *Anal. Sciences*, **22**: 57, 2006.
74. PIRES, C. K. & REIS, B. F. "Imobilização de enzimas a partir de "kit" comercial: determinação de parâmetros metabólicos em sangue animal empregando multicomutação em fluxo". *Quim. Nova*. **28**: 414, 2005.
75. ARRUDA, M. A. Z. & COLLINS, C. H. "Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo". *Quim. Nova*. **28**: 739, 2005.
76. FRENZEL, W. & FRENZEL-OLEKSY J. "Spectrophotometric determination of phenolic compounds by flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta.* **261**: 253, 1992.
77. ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S. & SANTOS, J. L. M. "Multicommutation in flow analysis: Concepts, applications and trends". *Anal. Chim. Acta.* **468**: 119, 2002.
78. VENTURA-GAYETE, J. F.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; MORALES-RUBIO, A. & GUARDIA, M. L. "Multicommutation–NIR determination of Hexythiazox in pesticide formulations". *Talanta*. **68**: 1700, 2006.
79. ALBERT-GARCÍA, J. R.; ICARDO, M. C. & MARTINES CALATAYUD, J. "Analytical strategy photodegradation/ chemiluminescence/ continuous-flow multicommutation methodology for determination of the herbicide Propanil". *Talanta*, **69**: 608, 2006.
80. ROCHA, F. R. R.; MARTELLI, P. B. & REIS, B. F. "A multicommutation–based flow system for multi–element analysis in pharmaceutical preparations. *Talanta*. **55**: 861, 2001.
81. LIMA, J. L. F. C.; PRIOR, J. A. V.; REIS, B. F.; SANTOS, J. L. M. & ZAGATTO, E. A. G. "Automated spectrophotometric determination of clomipramine on a multicommutated flow system". *Anal. Chim. Acta.* **467**: 75, 2002.

82. MARQUES, K. L.; SANTOS, J. L. M.; & LIMA, J. L. F. C. "Chemiluminometric determination of propranolol in an automated multicommutated flow system". *J. Pharm. Biom. Anal.* **39**: 886, 2005.
83. LLORENT-MARTÍNEZ, E. J.; ORTEGA-BARRALES, P. & MOLINA-DÍAZ, A. "Chemiluminescence optosensing implemented with multicommutation: Determination of salicylic acid". *Anal. Chim. Acta*, **580**: 149, 2006.
84. LAVORANTE, A. F.; PIRES, C. K. & REIS, B. F. "Multicommutated flow system employing pinch solenoid valves and micro-pumps spectrophotometric determination of paracetamol in pharmaceutical formulation". *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* **42**: 423, 2006.
85. LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C. & SANTOS, J. L. M. "Dual-stopped-flow spectrophotometric determination of amiloride hydrochloride in a multicommutated flow system". *Anal. Chim. Acta.* **407**; 225, 2000.
86. ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B. & REIS, B. F. "An improved flow system for spectrophotometric determination of anions exploiting multicommutation and multidetection". *Anal. Chim. Acta.* **438**: 11, 2001.
87. KRONKA, E. A. M.; PAIM, A. P. S.; TUMANG, C. A.; LATANZE, R. & REIS, B. F. "Multicommutated flow system for spectrophotometric L(+)-lactate determination in alcoholic fermented sugar cane juice using enzymatic reaction". *J. Braz. Chem. Soc.* **16**: 46, 2005.
88. SMIDERLE, M.; REIS, B. F. & ROCHA, F. R. P. "Monosegmented flow system exploiting multicommutation applied to spectrophotometric determination of manganese in soybean digests". *Anal. Chim. Acta*, **386**: 129, 1999.
89. TUMANGA, C. A.; REIS, B. F.; KRUG, F. J.; LUCA, G. C. & FERNANDES, R. N. "Multicommutation in flow analysis exploiting a multizone trapping Approach: spectrophotometric determination of boron in plants". *Anal. Chim. Acta*, **374**: 53, 1998.
90. PAIM, A. P. S.; REIS, B. F. & VITORELLO, V. A. "Automatic fluorimetric procedure for the determination of aluminium in plant nutrient solution and natural water employing a multicommutated flow system". *Microchim. Acta.* **146**: 291, 2004.
91. ROCHA, F. R. P. & REIS, B. F. "A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters". *Anal. Chim. Acta*, **409**: 227, 2000.
92. MIRANDA, C. E. S.; REIS, B. F.; BACCAN, N.; PACKER, A. P. & GINÉ, M. F. "Automated flow analysis system based on multicommutation for Cd, Ni and Pb on-line pre-concentration in a cationic exchange resin with determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **453**: 301, 2002.

93. ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F. & ROHWEDDER, J. J. R. "Flow-injection spectrophotometric multidetermination of metallic ions with a single reagent exploiting multicommutation and multidetection". *Fresenius J Anal Chem.* **370**: 22, 2001.
94. PIRES, C. K.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F.; LIMA, J. L. F. C. & SARAIVA, M. L. M. F. S. "Multicommutated flow system for the determination of glucose in animal blood serum exploiting enzymatic reaction and chemiluminescence detection". *J. Automa. Meth. Management Chem.* **25**: 109, 2003.
95. R. BOYLESTAD, & L. NASHELSKY, *Electronic devices and circuit theory*. 6<sup>a</sup> ed.; Prentice Hall, New Jersey, 1996, p.38.
96. BLAND, J. M.; ALTMAN, D. G. "Comparing methods of measurement: why plotting difference against standard method is misleading". *The Lancet*, **346**: 1085, 1995.
97. RYAN, T. P. & WOODALL, W.H. "The most-cited statistical paper". *J. App. Statistics.* **32** (5): 461, 2005.