



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA (ILACVN)**

QUÍMICA– LICENCIATURA

**DETERMINAÇÃO DE CLORO LIVRE EM ÁGUA POTÁVEL EMPREGANDO
MÉTODOS COLORIMÉTRICOS E APLICATIVO DE SMARTPHONE**

RUTH MERY CCAJMA MAMANI

Foz do Iguaçu
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA
E DA NATUREZA (ILACVN)**

QUÍMICA – LICENCIATURA

**DETERMINAÇÃO DE CLORO LIVRE EM ÁGUA POTÁVEL EMPREGANDO
MÉTODOS COLORIMÉTRICOS E APLICATIVO DE SMARTPHONE**

RUTH MERY CCAJMA MAMANI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marcela Boroski

Foz do Iguaçu
2023

RUTH MERY CCAJMA MAMANI

**DETERMINAÇÃO DE CLORO LIVRE EM ÁGUA POTÁVEL EMPREGANDO
MÉTODOS COLORIMÉTRICOS E APLICATIVO DE SMARTPHONE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Profa. Dra. Marcela Boroski
UNILA

Profa. Dra. Paula Andrea Jaramillo Araujo
UNILA

Prof. Dr. Juan Masías Sáñez Pacheco
UNILA

Foz do Iguaçu, 23 de outubro de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo da autora: Ruth Mery Ccajma Mamani

Curso: Química Licenciatura

	Tipo de Documento
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: DETERMINAÇÃO DE CLORO LIVRE EM ÁGUA POTÁVEL EMPREGANDO MÉTODOS COLORIMÉTRICOS E APLICATIVOS SMARTPHONE.

Nome do orientador(a): Profa. Dr. Marcela Boroski

Data da Defesa: 23/10/2023

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho a minha mãe Sabina Mamani Mamani, aos meus irmãos e minha irmã, aos meus sobrinhos/as, para toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primer lugar, agradeço a Deus pela vida e por me permitir adquirir conhecimentos de qualidade numa universidade pública UNILA, que foi a melhor das oportunidades que tive até agora.

A minha orientadora, Dr. Marcela Boroski por todo o conhecimento que me brindou e o apoio, tudo para que o este trabalho tenha sentido e por confiar em mim, muito obrigada!

A minhas amigas Lilian e Luisa, sem vocês seria muito mais difícil a faculdade, obriga por me motivar, por tudo o apoio durante a graduação.

A minha mãe, por me apoiar para cumprir meus sonhos de fazer uma faculdade, por todo o sacrifício que fez, pela fortaleza que me transmite, por tudo o amor que me tem, por entender-me a pesar de ficar longe dela, a minha querida irmã agradeço por ficar perto da mamãe e me tirar todas as preocupações e por me transmitir coragem e valentia.

A meu irmão Everth, agradeço por tanto apoio que me deu até agora, obrigada por me escutar nos momentos mais difícil que passei, agradeço por tanto esforço que você faz, por ser aquele irmão que tem bondade no coração, eu te adoro irmão.

A meu irmão Ivan, agradeço por tantos conselhos que me deu, por me ensinar a ser forte nas dificuldades, agora estarei mais perto da nossa família.

A meu irmão Edwin, por cantar as músicas que papai gostava e que gosta todo a família Ccajma.

A meu irmão Eloy, por me ensinar que na vida temos que ser melhores e vencer nossos medos, e a meu irmão Edgar.

Ao meu noivo Omar, por estar para mim em todo momento apesar da distância, por escutar meus choros nas videochamadas. Obrigada pelas palavras de conforto, pelo apoio e por todo o amor que me tem.

A minha amiga do colégio Mishelle, por todos os momentos vividos cheio de emoção, sento muita admiração por você, te adoro.

A meu papai, talvez não esteja neste mundo já muito tempo atrás, mas sempre vive no meu coração, sem ele meu sonho de fazer a faculdade não existiria.

A toda minha família que não mencionei, mas são parte de mim, o amor que sinto por vocês é imaginável. Gratidão por receber-me em cada visita nas férias com tanto amor, sem a fortaleza que me dão não conseguir lidar com a faculdade e agradeço a Deus por estar na minha família Ccajma.

RESUMO

O monitoramento da água potável é de suma importância para garantir a sua qualidade e assegurar o bem-estar da saúde humana. O método mais amplamente utilizado em sistemas de abastecimento é a cloração, com o intuito de remover e inativar microrganismos patogênicos, algas e bactérias. Neste trabalho, foi desenvolvida a metodologia para determinar a presença de cloro livre em água potável, baseando-se na reação com o N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD). A utilização de celulares é de maneira significativa no nosso dia a dia, aproveitando esta vantagem na atualidade é aplicado como ferramenta para análise na química analítica, por meio dos aplicativos como é o PhotoMetrix PRO®. Foi utilizado o aplicativo de smartphone PhotoMetrix PRO® para o monitoramento da reação colorimétrica. Os valores determinados foram comparados com as análises obtidas com espectrofotômetro na região do visível. O método foi adaptado com enfoque na sustentabilidade em um laboratório de química, utilizando volumes reduzidos de reagentes para mitigação de resíduos e custo da análise. As curvas analíticas obtidas para o espectrofotômetro apresentaram $R^2 = 0,981$ e para o PhotoMetrix PRO® $R^2 = 0,983$. A aplicação do método foi realizada em quatro pontos de coleta da água da torneira. Os níveis de cloro foram consideravelmente satisfatórios. Em um desses pontos obteve-se o valor de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro livre determinada no espectrofotômetro, e $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ no PhotoMetrix PRO®. Esses valores estão dentro dos parâmetros que estabelece a Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério de Saúde. O aplicativo apresentou viabilidade para o monitoramento do cloro livre em água potável, devido à sua praticidade, portabilidade e baixo custo.

Palavras-chaves: Análise colorimétrica; decaimento do cloro; água potável; TICs.

RESUMEN

La monitorización del agua potable es de suma importancia para garantizar la calidad del agua y asegura el bienestar de la salud humana. El método más utilizado en sistemas de abastecimiento es la cloración, con la intención de remover e inactiva los microorganismos patogénicos, algas y bacterias. En este trabajo se desarrolló la metodología para determinar la presencia del cloro libre em agua potable, se basó en la reacción con N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD). El uso de celulares es de manera significativa en nuestro día a día, aprovechando esta ventaja en la actualidad es aplicado como herramienta para análisis en la química analítica, por medio de los aplicativos como es el PhotoMetrix PRO®. Se utilizó la aplicación smartphone PhotoMetrix PRO® para monitorear de la reacción colorimétrica. Los valores determinados fueron comparados con los análisis obtenidos de espectrofotómetro en la región visible. El método fue adaptado con el enfoque en la sustentabilidad en el laboratorio de química, utilizando volúmenes reducidos de reactivos para mitigar los residuos y costo del análisis. Las curvas analíticas para el espectrofotómetro presentaron $R^2 = 0,981$ y para el PhotoMetrix PRO® con $R^2 = 0,983$. La aplicación del método se llevó a cabo em cuatro puntos diferentes de recolección. Los niveles de cloro fueron considerablemente satisfactorios en uno de los puntos con $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ en el espectrofotómetro e $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ en el PhotoMetrix PRO®. Eses valores están dentro de los parámetros establecida en la Portaria nº 888, de 4 de mayo de 2021 del Ministerio de salud. La aplicación demostró ser válida para monitorear el cloro libre em agua potable, debido a su practicidad, portabilidad y su bajo costo.

Palabras Clave: Análisis colorimétrica; decaimiento del cloro; agua potable; TICs.

ABSTRACT

Monitoring drinking water is of the utmost importance to guarantee its quality and ensure the well-being of human health. The most widely used method in water supply systems is chlorination, with the aim of removing and inactivating pathogenic microorganisms, algae, and bacteria. In this work, a methodology was developed to determine the presence of free chlorine in drinking water, based on the reaction with N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). The use of cell phones is a significant part of our daily lives, and taking advantage of this, it is currently applied as a tool for analysis in analytical chemistry, by means of applications such as PhotoMetrix PRO®. The PhotoMetrix PRO® smartphone application was used to monitor the colorimetric reaction. The values determined were compared with the analyses obtained using a spectrophotometer in the visible region. The method was adapted with a focus on sustainability in a chemistry laboratory, using reduced volumes of reagents to mitigate waste and the cost of analysis. The analytical curves obtained for the spectrophotometer showed $R^2 = 0.981$, and for the PhotoMetrix PRO® $R^2 = 0.983$. The method was applied to four collection points, the chlorine levels were considerably satisfactory. At one of these points, 0.20 mg L^{-1} of free chlorine was determined using the spectrophotometer, and 0.35 mg L^{-1} using PhotoMetrix PRO®. These values are within the parameters established by Ministry of Health Ordinance No. 888 of May 4, 2021. The application proved to be viable for monitoring free chlorine in drinking water, due to its practicality, potability and low cost.

Keywords: Colorimetric analysis; chlorine decay; drinking water; TICs.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamina).

Figura 2 – DPD e seu produto oxidado.

Figura 3 – Processo de reação do cloro. A) DPD reagente; B) corante de Wurster (cor rosa); C) Composto de imina.

Figura 4 – Transdução da luz visível para ser transformada em matriz numérica (RGB) pelo sensor do dispositivo fotográfico em imagem digital.

Figura 5 – Cubeta com solução absorvente.

Figura 6 – Caixa usada para a captura de imagem.

Figura 7 – Absorbância do radial DPD⁺⁺ em função do comprimento de onda.

Figura 8 – Curva analítica no espectrofotômetro para determinar cloro livre.

Figura 9 – Curva analítica no PhotoMetrix PRO[®], para determinar cloro livre.

Figura 10 – Análise da amostra real por meio do aplicativo PhotoMetrix PRO[®].

Figura 11 – Temperaturas em Foz do Iguaçu no mês de outubro de 2023.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da concentração de cloro livre em amostras de água potável.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Lista de materiais, reagentes e amostras utilizados no experimento.

Quadro 2 – Volumes dos reagentes em utilizados para a construção da curva analítica para a análise de cloro livre.

Quadro 3 – Cálculos considerados para a determinação da concentração do Cl_2 para cada ponto a curva de calibração.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DPD	N,N-dietil-p-fenilenodiamina
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
MP	Megapixel
RGB	Red, Green e Blue (Vermelho, verde e azul)
THM's	Trihalometanos
UV-VIS	Ultra violeta – visível
TICs	Tecnologias de informação e comunicação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	16
2.1 CLORO RESIDUAL LIVRE E COMBINADO	16
2.2 PRINCIPAIS MÉTODOS PARA DETERMINAR CLORO RESIDUAL LIVRE ...	17
2.2.1 Método amperométrico	17
2.2.2 Método iodométrico.....	17
2.2.3 Método colorimétrico com DPD.....	18
2.3 QUALIDADE DA ÁGUA POTÁVEL.....	20
2.4 LEGISLAÇÃO NO BRASIL	21
2.5 DECAIMENTO DO CLORO RESIDUAL LIVRE.....	21
2.6 TÉCNICAS COLORIMÉTRICAS POR MEIO DE CAPTURA DE IMAGENS DIGITAIS	22
2.7 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS.....	24
3 METODOLOGIA	26
3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES	27
3.3 CONSTRUÇÃO DE CURVA ANALÍTICA	27
3.4 ANÁLISE DE CLORO LIVRE EM AMOSTRAS REAIS.....	29
3.5 ANÁLISE POR ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS.....	29
3.6 ANÁLISE POR PHOTOMETRIX PRO®	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	32
4.2 DETERMINAÇÃO DE Cl ₂ EM AMOSTRAS REAIS	33
5 CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

A água é indispensável para o consumo do ser humano, dado que o organismo realiza diferentes reações para a manutenção da vida. A qualidade da água é avaliada por certos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para que esteja apta para o consumo humano. Os poluentes de origem sintética, encontrados na água doce derivam das atividades industriais, da agrícola e do uso doméstico. Considerando que certos tipos de poluentes não são totalmente removidos durante os processos de tratamento de águas residuais convencionais, estes podem posteriormente serem encontrados nas águas de origem, superficiais ou subterrâneas, para produção de água para consumo humano, podendo também resistir ao tratamento das águas potáveis (CORTEZ, 2018; REBELO, 2014).

Por tanto é fundamental garantir a qualidade da água, por meio de regulamentos técnicos específicos e legislações que assegurem a saúde e o bem-estar da população. No Brasil, a portaria nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2021).

Na atualidade o método mais utilizado para o tratamento da água é o método da cloração, devido a que o cloro (Cl_2) atua como agente químico para a desinfecção, eliminando ou inativando os microrganismos patogênicos. A recomendação do valor do cloro livre em água é de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ (SOARES, et al. 2016).

O cloro em água, está na forma de Cl^- , sendo um dos principais ânions inorgânicos em águas naturais e residuais. Em água potável o sabor de cloro varia em função da sua concentração. Um dos indícios de altas concentrações é caracterizado pelo odor e o sabor, tornando a bebida desagradável para o consumo (VIEBRANTZ, 2021). A determinação da concentração do cloro residual em água potável pode ser feita por vários métodos tais como o iodométrico, o amperométrico e o N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) colorimétrico (ROSAR, 2020).

A tecnologia envolvida no processamento de imagens digitais surgiu depois dos computadores, os conceitos e propriedades para compreender as imagens é, a representação das posições nas coordenadas (x, y e as vezes z), a teoria da análise multivariada de imagens, principalmente sobre reconhecimento de padrões. Nas últimas décadas houve avanços gigantescos no processamento e na qualidade de imagens, e sobretudo na popularização na captura de imagens e vídeos. Deste modo

surge uma grande necessidade de tecnologias de baixo custo para avaliar os parâmetros da qualidade da água pelo processamento de imagens digitais, principalmente na cloração, visto que é o mais utilizado para o tratamento da água bem como a qualidade da mesma (ROSA, et al. 2022).

O aplicativo Photometrix PRO[®] é fácil de manipular, tendo grande potencial para ser utilizado na análise colorimétrica. Ele se baseia no sistema tricromático de acordo ao modelo RGB, que representa, as cores primárias (vermelho, amarelo e azul). A imagem capturada é analisada mediante a intensidade da cor, para tal, o aplicativo faz uso das técnicas matemáticas como a regressão linear e mínimos quadrados para decompor a imagem adquirida (HELFER, et al. 2017; LOURENÇO, et al. 2020).

2 OBJETIVOS

O objetivo do projeto é determinar cloro livre em água potável por meio do método colorimétrico DPD utilizando aplicativo de smartphone PhotoMetrix PRO®.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar volumes reduzidos de reagentes no laboratório;
- Identificar cloro livre em água de torneiras;
- Utilizar equipamentos de baixo custo para as análises.

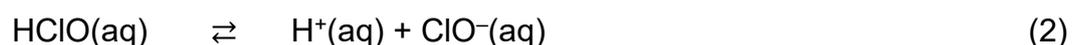
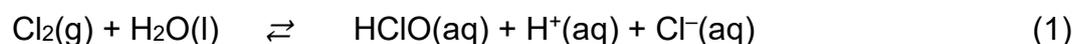
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 CLORO RESIDUAL LIVRE E COMBINADO

O cloro (Cl_2) é um gás amarelo-esverdeado com odor característico e muito reativo, encontrado na natureza combinado a outros elementos. Está presente em águas superficiais, assim como em águas subterrâneas, derivados de fontes naturais e da decomposição de materiais orgânicos, provenientes de solos ricos em sais minerais (PEIXOTO, 2003).

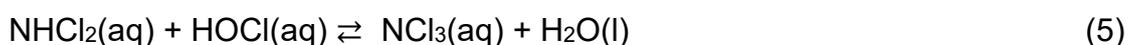
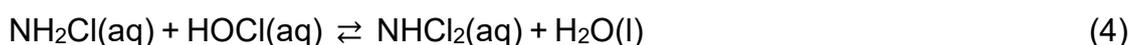
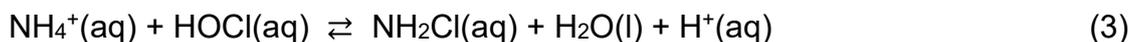
O tratamento de águas pode conduzir à formação de novos subprodutos de desinfecção. A reação do cloro com substâncias orgânicas naturais presentes na água, como o ácido húmico, ácido fúlvico, clorofila etc., forma triclorometano (CHCl_3), também conhecido como clorofórmio, entre outras substâncias pertencentes à classe de trihalometanos (THM's). Os estudos do THM's para ratos mostraram o potencial carcinogênico desta classe de substâncias, e como o metabolismo desses roedores é semelhante ao humano, existe considerável suspeita de que essa substância também possa causar câncer nos seres humanos (SILVA E MELO, 2015). No entanto também são encontradas outras substâncias como, bromonitrometanos, iodo trihalometanos, bromoaminas, bromo pirrol, nitrosodimetilamina (NMDA) e outras nitrosaminas (REBELO, 2014). Alguns estudos têm demonstrado que alguns destes contaminantes apresentam um potencial genotóxico muito superior ao dos THM's (LIYON, et al. 2012).

O cloro é um elemento bastante eletronegativo, em contato com a água comporta-se de duas formas principais, como desinfetante (destruindo ou inativando os microrganismos patogênicos, algas e bactérias) e como oxidante de compostos orgânicos presentes. O cloro gasoso (Cl_2) sofre uma reação de hidrólise observada na equação (1), onde a constante de equilíbrio (K_{Cl_2}) varia de $1,3 \times 10^{-4}$ e $5,1 \times 10^{-4}$ entre as temperaturas de 0 a 25 °C. Um dos produtos é o ácido hipoclorito (HOCl) observada na equação (2). Este é um ácido fraco a 20 °C, com constante de dissociação de $2,5 \times 10^{-8}$ (K_{HOCl}) (REBELO, 2014).



Por tanto, a presença de ácido hipocloroso (HOCl) e hipoclorito (OCl⁻) em água, no pH entre 6,5 e 8,5, é chamada de cloro livre, onde a quantidade de HClO é menor, em comparação a do íon ClO⁻ que é maior, pela influenciada da força iônica da água (SANCHES, SILVA e VIEIRA, 2003; VIEBRANTS, 2021).

As cloroaminas são compostos inorgânicos derivados da reação do ácido hipocloroso com amônia (NH₃) ou outros compostos nitrogenados em água. É conhecido sob a nomenclatura de cloro combinado, os quais são mostrados nas equações (3), (4) e (5), e estão relacionadas com a formação de monocloramina (NH₂Cl), dicloramina (NHCl₂) e tricloraminas (NCl₃), respectivamente (REBELO, 2014).



2.2 PRINCIPAIS MÉTODOS PARA DETERMINAR CLORO RESIDUAL LIVRE

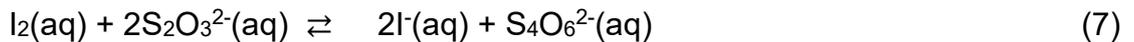
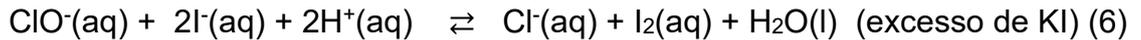
2.2.1 Método amperométrico

Existem diversos métodos para determinar o cloro residual para águas que são para o consumo humano. O método amperométrico consiste na determinação por meio da titulação, sendo considerado o método mais preciso para a determinação do cloro livre ou combinado. Este método amperométrico determina o cloro em níveis abaixo de 0,20 mg L⁻¹, pois eles são pouco afetados por agentes oxidantes comuns, variação de temperatura, turbidez e cor. Por outro lado, não é tão simples e requer maior habilidade do operador para obter a melhor confiabilidade (JUNQUEIRA, 2010; APHA, WEF, AWWA, 2012).

2.2.2 Método iodométrico

O cloro residual livre pode ser determinado pelo método iodométrico, o qual consiste na titulação de oxidação e redução no qual um analito oxidante é adicionado a um excesso de íon iodeto (I⁻) em um meio levemente ácido. A redução do analito

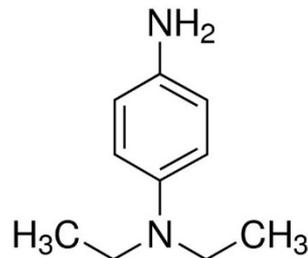
produz uma quantidade estequiometricamente equivalente de iodo (I_2), que é então titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). Este método é adequado para a medição das concentrações de cloro total superior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. As reações envolvidas na volumetria são apresentadas nas equações (6) e (7) (AGOSTINHO,2021; SOARES, et al. 2016).



2.2.3 Método colorimétrico com DPD

O método colorimétrico empregando o reagente DPD é considerado um método relativamente fácil de ser aplicado para determinação de cloro livre em água em comparação ao método amperométrico. A reação do cloro com o DPD, resulta num complexo de cor rosa, sendo a concentração proporcional a intensidade da cor, presente no analito. A estrutura química do DPD é mostrada na Figura 1 (ROSAR, 2020). As desvantagens desse método estão principalmente relacionadas aos interferentes, os quais podem ser a cor, turbidez e quaisquer espécies oxidantes presentes na amostra. Os interferentes podem ser classificados em dois grupos. No primeiro grupo, encontra-se espécies que contêm cloro, uma vez que a reação entre o DPD e cloro livre é rápida, enquanto as espécies combinadas são lentas. No segundo grupo, encontra-se todos os outros oxidantes presentes na água tais como Fe^{3+} , Cu^{2+} , e MnO_4^- . A interferência dos íons pode ser evitada pela adição de EDTA, tanto para o tampão como na solução indicadora (NASCIMENTO, 2020; MOBERG, 2000; APHA, WEF, AWWA, 2012).

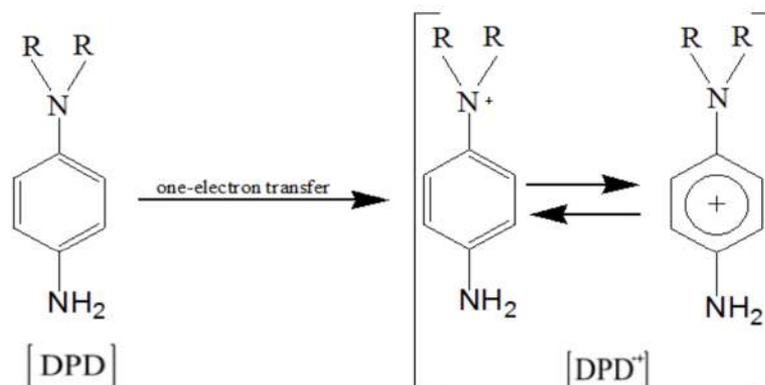
Figura 1 – Estrutura química do DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamina).



Fonte: <https://www.didaticasp.com.br/produto/nn-dietil-14-fenilenodiamina-100g-cas-93-05-0.html>.

O composto DPD é incolor na sua fórmula elementar. Na presença de um oxidante forma o radical livre intermediário $\text{DPD}^{\bullet+}$ (conhecido como corante de Wurster) de coloração rosa. A Figura 2 mostra a formação do radical livre $\text{DPD}^{\bullet+}$, que se estabiliza pela ressonância. No espectrofotômetro identifica-se pelos dois picos que apresentam absorção máxima em 510 de $21000 \pm 270 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e em 550 nm de $19930 \pm 400 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (LIU, et al. 2018). Alguns autores destacam a instabilidade do radical intermediário, identificando-se como uma das principais limitações (SANTOS, et al. 2015). O método DPD tem sido estudado amplamente como um indicador eco-ambiental em diferentes análises como na determinação do cloro livre, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, entre outros (ZIJUN, et al. 2021).

Figura 2 – DPD e seu produto oxidado.

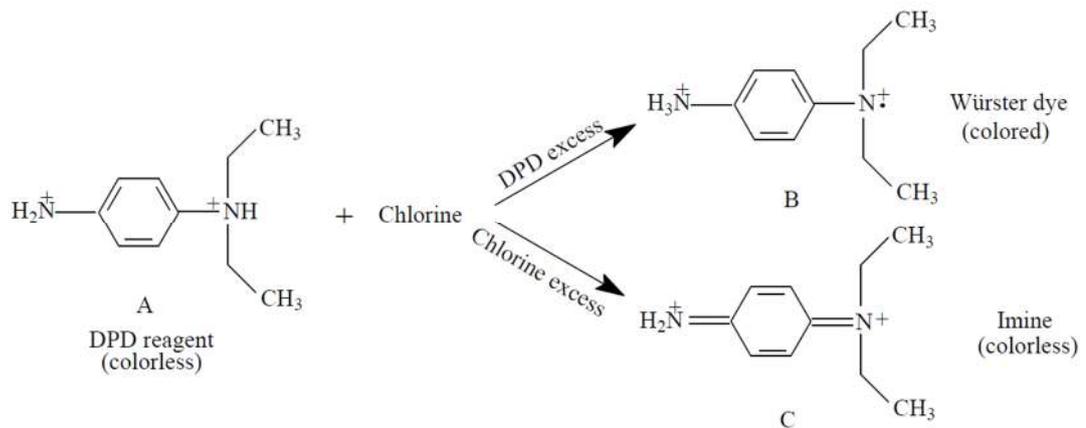


Fonte: LIU, et al. 2018.

A partir de 1957 o método colorimétrico do DPD foi introduzido na determinação do cloro, pela primeira vez por Arthur T. Palin (e.g. ISO 7393-2, 2017).

Considera-se na atualidade como o método analítico mais antigo que é amplamente utilizado (LI, et al. 2019). A detecção colorimétrica da oxidação por DPD é utilizado para determinar cloro livre e cloro combinado nos tratamentos de água potável, como pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Processo de reação do cloro. A) DPD reagente; B) corante de Wurster (cor rosa); C) Composto de imina.



Fonte: XIONG, et al. 2017.

2.3 QUALIDADE DA ÁGUA POTÁVEL

Entende-se por água potável aquela que pode ser ingerida de maneira segura com a finalidade de hidratar o corpo humano, sem causar efeitos adversos como enfermidades patológicas. A água bruta passa por um tratamento físico-químico, com a finalidade de remover e inativar organismos patogênicos e substâncias químicas. Após o tratamento, a água é armazenada em reservatórios, para manter a regularidade do abastecimento e atender as demandas exigidas pela normativa, para que esta seja distribuída para a população (AMARAL, 2021; MEDEIROS, 2022).

A partir desse entendimento o cloro é utilizado no tratamento de água desde o início do século XX. Considera-se como o desinfetante mais importante da água, em todo o mundo, pela sua eficácia na inativação dos patógenos causadores de doenças e pelo baixo custo na cloração. A eficiência da desinfecção com cloro depende de vários fatores como a dosagem de cloro, tempo de contato, temperatura, pH da água e a presença de substâncias interferentes na água que exercem uma demanda de cloro, incluindo o tipo e a concentração dos organismos a serem

inativados (MURRAY e LANTAGNE, 2015; REBELO, 2014).

O cloro livre é um desinfetante mais eficaz do que o cloro combinado, de forma que, a concentração combinada de cloro deve ser aumentada em 25 vezes, ou o tempo de contato em 100 vezes, para obter a mesma inativação de vários microrganismos que o cloro livre (MURRAY e LANTAGNE, 2015). Resultando assim, na eficiência do cloro livre para o tratamento de água potável, garantindo a confiabilidade para o consumidor.

2.4 LEGISLAÇÃO NO BRASIL

A segurança da água potável para o consumo do ser humano é garantida de acordo a sua qualidade, de forma que, os governos regulamentam o tratamento e a distribuição de água. Uma das principais exigências é a inativação dos agentes patogênicos microbianos através da desinfecção físico-química. No Brasil é regulamentada pela Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2021).

A presença do cloro mínimo está estipulada no Art. 32. É obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,20 mg L⁻¹ de cloro residual livre ou 2 mg L⁻¹ de cloro residual combinado ou de 0,20 mg L⁻¹ de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) e nos pontos de consumo. E como máximo da presença do cloro a 2 mg L⁻¹ (BRASIL, 2021).

2.5 DECAIMENTO DO CLORO RESIDUAL LIVRE

A finalidade de manter presente o cloro residual é de suma importância para sistemas de abastecimentos, no entanto, a maior parte do cloro dosado é consumido em reações com outras substâncias remanescentes na água após o tratamento, como a compostos orgânicos dissolvida e as substâncias inorgânicas (na presença de amônia, ferro e manganês). O cloro residual ao reagir com outras substâncias gerando perdas na água, conhecido como decaimento do cloro, levando a uma nova dosagem. A adição de mais cloro tem duas consequências indesejáveis. A primeira é o sabor/odor quando é adicionado concentrações maiores no sistema de tratamentos, e a segunda são as reações com alguns dos componentes da matéria

orgânica que gera subprodutos, que são prejudiciais para a saúde humana (FISHER, et al. 2011; OLIVEIRA, 2018).

O decaimento do cloro residual está diretamente relacionado ao tempo de percurso da água no interior do sistema de abastecimento e do tempo de residência nos reservatórios. Sabe-se que, em longos tempos de percurso é um problema frequentemente encontrado nos sistemas de distribuição, nas pontas de redes com baixo consumo e trechos com diâmetros superdimensionados. O cálculo do tempo de percurso produzido é determinado pelos valores da velocidade ao longo do tempo e ao longo do percurso entre dois pontos (SANTOS, 2017; OLIVEIRA, 2018).

A temperatura é um dos fatores que mais influenciam no decaimento do cloro residual livre em sistemas de água potável. O decaimento pela temperatura foi comprovado em diferentes estudos tais como, os resultados obtidos por Eck, Saito e McKenna (2016) demonstraram um decaimento de cloro mais acentuado para amostras coletadas no período do ano com temperatura mais elevada. Os resultados foram que durante o inverno, onde as temperaturas variaram entre 6 °C e 7 °C, uma dosagem igual 1,50 mg L⁻¹ produziu concentrações residuais de 0,75 mg L⁻¹ a 1,00 mg L⁻¹, enquanto no verão onde a temperatura média da água foi mais elevada, uma dosagem maior de cloro igual a 6,00 mg L⁻¹ foi necessária para manter um resíduo de concentração médio de 0,90 mg L⁻¹.

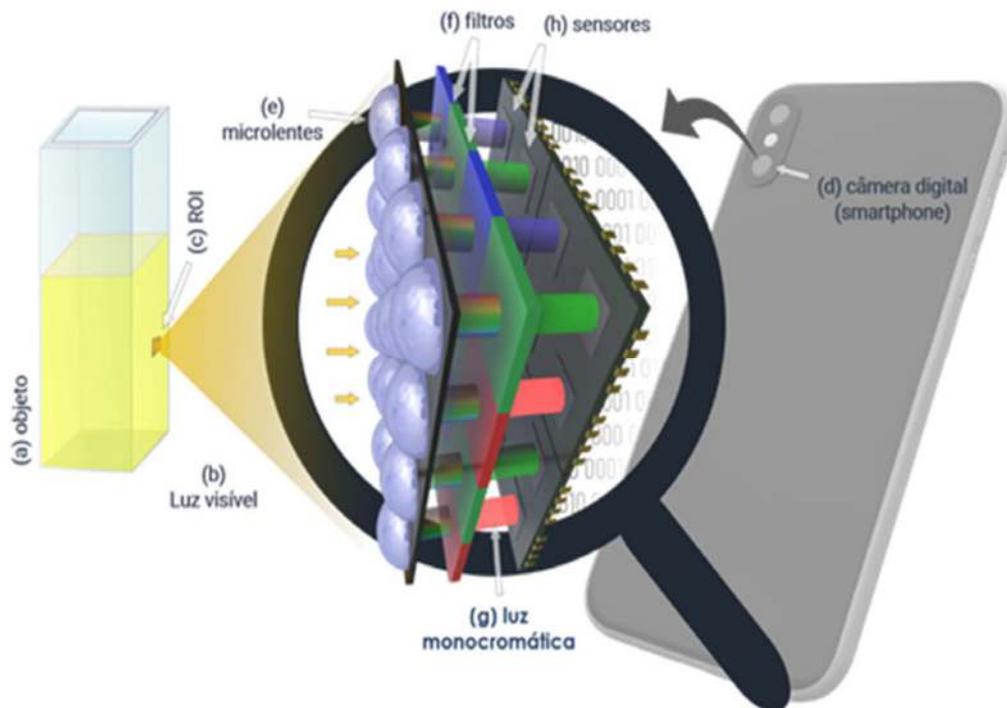
2.6 TÉCNICAS COLORIMÉTRICAS POR MEIO DE CAPTURA DE IMAGENS DIGITAIS

Na atualidade os celulares também chamados de smartphone estão presentes no nosso cotidiano de maneira significativa, seja, como meio de comunicação ou para uso nas redes sociais. Aproveitando esta acessibilidade dos celulares, surgiram pesquisas de diversos autores desde a década noventa, principalmente no foco das câmeras dos dispositivos. A imagem é definida como uma matriz de linhas e colunas que é constituída por um determinado megapixel (MP) nas suas características. Assim, quanto maior é o megapixel, menor elemento de uma imagem é obtida, conseqüentemente melhor será a resolução e mais informação terá a imagem (CORTEZ, 2018; NASCIMENTO, 2020).

A Figura 4 mostra como é o processamento dos dados da captura de imagem pelo celular, onde o sinal é convertido em matriz numérica (pixel) por meio de

vários transdutores fotossensíveis que convertem a luz refletida de um corpo, ou seja, utiliza a luz para transmitir as cores. Cada pixel é composto por um sistema tricromático de acordo ao modelo RGB (do inglês, red, green e blue) que são as cores primárias, vermelho, verde e azul, sendo que outras tonalidades são geradas pela combinação destas três cores, criando um sistema aditivo (ROSA, et al. 2022).

Figura 4 – Transdução da luz visível para ser transformada em matriz numérica (RGB) pelo sensor do dispositivo fotográfico em imagem digital.



Fonte: ROSA, et al. 2022.

Conforme ROSA, et al. (2022), (a) real reflete a luz visível (b) e uma região de interesse (c) (ROI) é focalizada para o sensor da câmera digital (d) do smartphone. A câmera possui milhares de microlentes (e) as quais centralizam os feixes luminosos para os filtros (filtros de Bayer) (f) das respectivas cores monocromáticas (g) vermelha (R), verde (G) ou azul (B) traduzidas em sinal elétrico pelos sensores (h).

Em vista disso, as informações obtidas pela imagem, junto aos métodos de análises estáticos e modelos matemáticos, fazem possível a técnica colorimétrica por meio de imagem digitais. No método do processamento de imagens digitais, é fundamental a presença da cor, o qual é evidenciado no analito por meio da reação colorimétrica. Cada espécie colorida tem a capacidade de absorção molecular a partir

da radiação eletromagnética monocromática. A faixa de espectro eletromagnético, no qual o olho humano é sensível, se apresenta de 400 a 700 nm e a partir da radiação refletida também propaga informações das reações químicas (SANTOS, 2017).

Nos últimos anos diferentes grupos de pesquisa têm utilizado o PhotoMetrix PRO[®] para análise de imagens como ferramenta analítica. Diferentes estudos têm demonstrado a eficiência do aplicativo, como na separação de 6 variedades de extratos de taninos comerciais (GRASEL, et al. 2016), na identificação da cocaína e alguns adulterantes (levamisole, procaína e cafeína) (OLIVEIRA, et al. 2017), na determinação indireta do índice de iodo no biodiesel, na especiação de cromo em amostras de couro (COSTA, et al. 2019), entre outros estudos (BÖCK et al. 2020).

O uso de aplicativos como ferramentas pedagógicas estas associadas ao uso das tecnologias de informação e comunicação (TICs), as quais vem sendo desenvolvidas no ensino de química, sendo de grande apoio no processo do ensino (HELPER, et al. 2017). Tornando-se parte das ferramentas pedagógicas se encontra o PhotoMetrix PRO[®], reportado por Helfer e colaboradores em 2017, o desenvolvimento de um aplicativo livre para smartphone, está disponível para Android e Iphone.

O PhotoMetrix PRO[®] captura e analisa imagens digitais através de modelos matemáticos univariados e multivariados, permitindo a construção de curvas analíticas e realizar medições (LOURENÇO, et al. 2020). O uso do aplicativo não implica na substituição dos espectrofotômetros, mas se propõe ser uma alternativa de baixo custo e acessível a laboratórios que não disponham do equipamento ou a realização de medidas em campo.

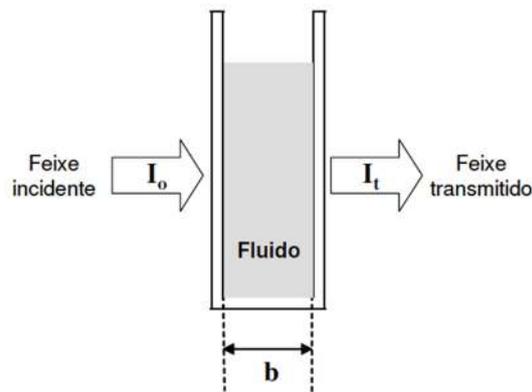
2.7 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS

A espectrofotometria UV-VIS é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para análise quantitativa. As características importantes são, a grande aplicabilidade para sistemas orgânicos e inorgânicos, limites de detecção típicos de 10^{-4} a 10^{-5} , seletividade moderada a alta, boa exatidão e facilidade na aquisição e interpretação de dados (HOLLER, 2009). Esta técnica se baseia na medida da absorção de radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta e visível das espécies químicas (moléculas ou íons) em solução. Na análise quantitativa, a atenuação do feixe de radiação é, dentro de certos limites, proporcional à concentração da espécie química a ser

determinada. As espécies químicas de interesse geralmente estão presentes em solução líquida (FILHO, et al. 2010)

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I_t) observada na Figura 5. Ou seja, a quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância ou como absorbância (HOLLER, 2009).

Figura 5 – Cubeta com solução absorvente.



Fonte: FILHO, et al. 2010.

Onde:

I_0 e I_t : correspondem às intensidades de radiação incidente e transmitido, respectivamente;

b : é a largura interna da cubeta (caminho óptico) e o fluido contém teor c da espécie absorvente.

E a absorbância relaciona-se como a transmitância, observada na seguinte equação (8):

$$A = \log (T^{-1}) = - \log T \quad (8)$$

A equação (9) representa a lei de Lambert – Beer para a intensidade da luz, que diz que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma (HOLLER, 2009). Ou seja, a absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absorvidade (ϵ).

$$A = \epsilon cb = \log (I_0 I_t^{-1}) \quad (9)$$

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Foram utilizados os reagentes permanganato de potássio (KMnO_4) P.A., marca Neon, massa molecular de $158,03 \text{ g mol}^{-1}$, teor de no mínimo 99,0 %. N,N-Dietil-p-fenilenodiamina sulfato (DPD), marca Sigma-Aldrich, massa molecular de $262,33 \text{ g mol}^{-1}$ e com teor no mínimo 98%. EDTA dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Na}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) P.A., marca Labsynth, massa molecular de $372,24 \text{ g mol}^{-1}$ e com teor de no mínimo de 99,0 %. Fosfato de potássio monobásico anidro (KH_2PO_4) P.A., marca Neon, massa molecular de $136,09 \text{ g mol}^{-1}$ e com teor de no mínimo de 98 %. Fosfato de sódio dibásico anidro (Na_2HPO_4) P.A., massa molecular $141,96 \text{ g mol}^{-1}$ e com teor de no mínimo de 99%. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A.ACS, marca Biotec de massa molecular $98,08 \text{ g mol}^{-1}$ e com teor no mínimo de 95 %.

Para este experimento foram utilizados materiais, reagentes e amostras apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Lista de materiais, reagentes e amostras utilizados no experimento

Materiais	Reagentes e Amostras
Micropipeta 100- 1000 μL	Permanganato de potássio $0,891 \text{ mg L}^{-1}$
Pipeta de 5 mL	Tampão fosfato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0)
Ponteira de 5 mL e 1000 μL	Solução de DPD sulfato $4,6 \text{ mmol L}^{-1}$
Balão volumétrico de 100 mL	Água da torneira
Espectrofotômetro a 515 nm	
Balança analítica	
Pipeta pasteur	
Espátula	
Béquer de 5 mL, 10 mL e 25 mL	
Tubos de ensaio de 15 mL	
Caixa adaptada para captura de imagem	

Fonte: Autor, 2023.

3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES

Solução padrão de estoque de KMnO_4 891 mg L^{-1} : $89,1 \text{ mg}$ de permanganato de potássio foi diluído em um béquer de 10 mL com água destilada. O conteúdo foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL , e avolumada com água destilada até o menisco.

Solução intermediária do KMnO_4 $89,1 \text{ mg L}^{-1}$: em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado 10 mL da solução estoque do permanganato e avolumada com água destilada até o menisco.

Solução do KMnO_4 $0,891 \text{ mg L}^{-1}$: em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado $1000 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque do permanganato e avolumada com água destilada até o menisco. Para esta última solução, tem-se que $1000 \text{ }\mu\text{L}$ (1 mL) da solução de permanganato de potássio é equivalente a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro (APHA, WEF, AWWA, 2012).

Solução de tampão fosfato $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,00$): $2,4 \text{ g}$ de Na_2HPO_4 e $4,6 \text{ g}$ de KH_2PO_4 foi diluído em um bequer de 25 mL com água destilada. O conteúdo foi combinado com 80 mg de EDTA dissódico previamente dissolvido com água destilada em um béquer de 5 mL . Após a dissolução completa, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada até o menisco. Foi adicionado $10 \text{ }\mu\text{L}$ do tolueno na solução, para evitar a presença de fungo.

Solução de DPD sulfato $4,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (1100 mg L^{-1}): 110 mg de DPD sulfato foi diluído em um béquer de 10 mL . O conteúdo foi combinado com 20 mg de EDTA dissódico previamente dissolvido com água destilada em um béquer de 5 mL e adicionou-se $0,8 \text{ mL}$ da solução de $1 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,5 + 1,5 \text{ mL} = 2\text{mL}$). Após a dissolução completa, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada até o menisco.

3.3 CONSTRUÇÃO DE CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi construída na faixa de $0,050$ a $3,20 \text{ mg L}^{-1}$ em Cl_2 , como pode ser observado no Quadro 2. Os cálculos foram realizados de acordo com o Quadro 3. Com auxílio de uma micropipeta, em tubos de ensaio de 15 mL , foram adicionados os volumes descritos no Quadro 2 para cada ponto na curva,

correspondentes à água destilada, solução de tampão fosfato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DPD $4,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (1100 mg L^{-1}) e solução KMnO_4 $0,891 \text{ mg L}^{-1}$. Para o branco pipetou-se 5 mL de água destilada sem a presença da solução do KMnO_4 $0,891 \text{ mg L}^{-1}$. O volume total para cada ponta da curva foi de 5,5 mL. Aguardou-se exatamente 2 min, após a adição de da solução do permanganato, para realizar as medidas no espectrofotômetro, no comprimento de onda fixo 515 nm e para a obtenção das imagens com o aplicativo PhotoMetrix PRO®.

Os parâmetros da qualidade da água são permissíveis no mínimo de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ e no máximo de 2 mg L^{-1} do Cl_2 . Assim, optou-se por preparar uma curva analítica com baixas concentrações de Cl_2 , e realizar diluições nas amostras, situando a concentração do Cl_2 de cada amostra dentro da faixa de trabalho.

Quadro 2 – Volumes dos reagentes em utilizados para a construção da curva analítica para a análise de cloro livre.

Tubo	Volume de H_2O (mL)	Volume de Tampão $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (μL)	Volume de DPD $4,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (μL)	Volume de KMnO_4 $0,891 \text{ mg L}^{-1}$ (mL)	Concentração de Cl_2 (mg L^{-1})
Branco	5,0	250	250	0,0	0,00
1	4,5	250	250	0,5	0,05
2	4,0	250	250	1,0	0,20
3	3,0	250	250	2,0	0,45
4	2,0	250	250	3,0	0,80
5	1,0	250	250	4,0	3,20

Fonte: Autor, 2023.

Os volumes do Quadro 2 necessitam ser adicionados na ordem descrita na metodologia, para não alterar as reações e para evitar os erros.

Quadro 3 – Cálculos considerados para a determinação da concentração do Cl_2 para

cada ponto a curva analítica.

Volume de KMnO₄ 0,891 mg L⁻¹ mL	Concentração Cl₂ (mg L⁻¹) inicial	Concentração Cl₂ (mg L⁻¹) final
0,5	0,5	0,05
1,0	1,0	0,20
2,0	2,0	0,80
3,0	3,0	1,80
4,0	4,0	3,20

Fonte: Autor, 2023.

3.4 ANÁLISE DE CLORO LIVRE EM AMOSTRAS REAIS

Para a análise em amostras reais, utilizou-se a água da torneira em quatro pontos, localizados o município de Foz do Iguaçu, Estado do Paraná, sendo 3 pontos provenientes do PTI (Parque Tecnológico Itaipu) e 1 do bairro Jardim Petrópolis. As amostras foram preparadas em triplicata, em tubos de ensaio similares ao utilizados para o preparo da curva analítica. Pipetou-se 250 µL de tampão fosfato, 250 µL do indicador DPD e 5,0 mL da água da torneira. Após de adicionar a amostra, foi realizado as medidas no espectrofotômetro, no comprimento de onda fixo 515 nm e a obtenção das imagens com o aplicativo PhotoMetrix PRO® (APHA, WEF, AWWA, 2012).

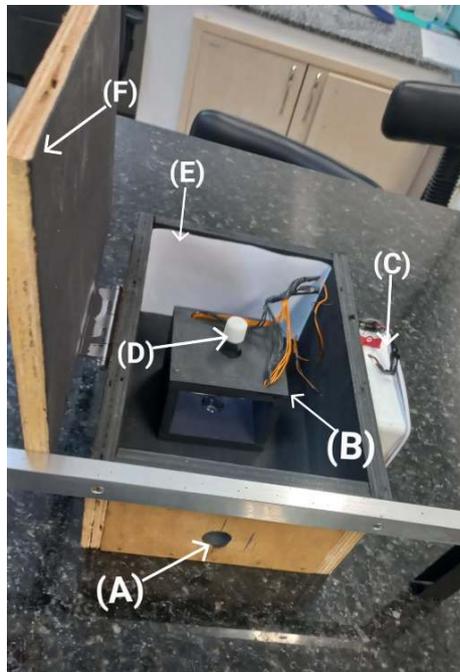
3.5 ANÁLISE POR ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

Foram utilizados cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico para a leitura da absorbância em espectrofotômetro (Thermo Scientific Evolution 2012 UV-Visible Espectrofotômetro) no comprimento de onda fixo de 515 nm. O espectrofotômetro utilizado possui dos caminhos óticos, sendo automaticamente descontado o branco em cada medida de absorbância.

3.6 ANÁLISE POR PHOTOMETRIX PRO®

A captura de imagem e análise foi realizada no aplicativo PhotoMetrix PRO®, das amostras nos tubos de ensaio de 15 mL onde ocorreu a reação. Para a captura das amostras, uma caixa de captura de imagens. Trata-se de um aparato de baixo custo que tem como objetivo minimizar os erros de luminosidade do meio, evitar movimentos indesejados durante a captura da imagem, bem como fixar a distância entre a câmera e a amostra analisada (Figura 6).

Figura 6 – Caixa usada para a captura de imagem.



Fonte: <https://sites.google.com/view/appaqua/produtos/caixa>

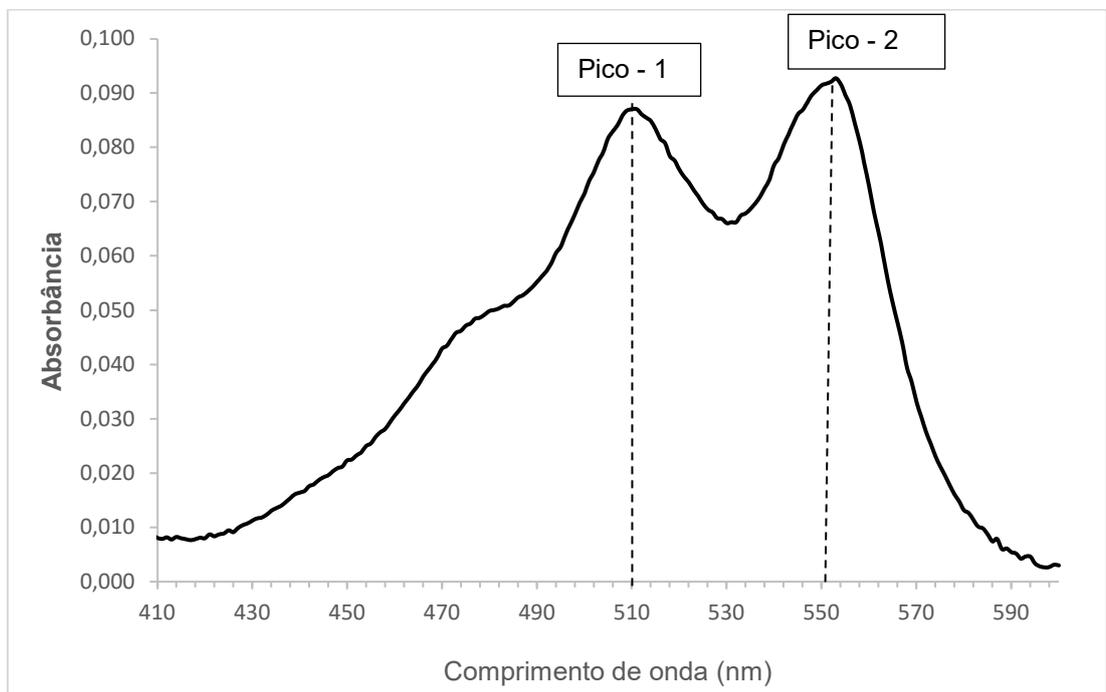
Na Figura 6, (A) A câmera é fixada no buraco para a captura de imagem; (B) Pequena caixa de suporte que fixa o tubo de ensaio; (C) Fonte de Luz com acendedor e pilha recarregável; (D) Tubo de ensaio com a amostras; (E) Parede branca; (F) Tampa para eliminar a incidência da luz.

A captura das imagens foi realizada utilizando um celular da marca Samsung A 32 (modelo SM-A325MZKKTTPA com resolução de câmera 50 megapixels), com instalação previa do aplicativo. Realizou-se a captura de imagens para a curva analítica, no branco para determinar a validação, e para determinar a concentração do cloro livre em amostras das diferentes torneiras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7, apresenta o espectro de absorbância do radical DPD^{•+} formado pela oxidação do DPD no meio ácido, com dois picos de absorbância máximos em 510 e 551 nm.

Figura 7 – Absorbância do radical DPD^{•+} em função do comprimento de onda.



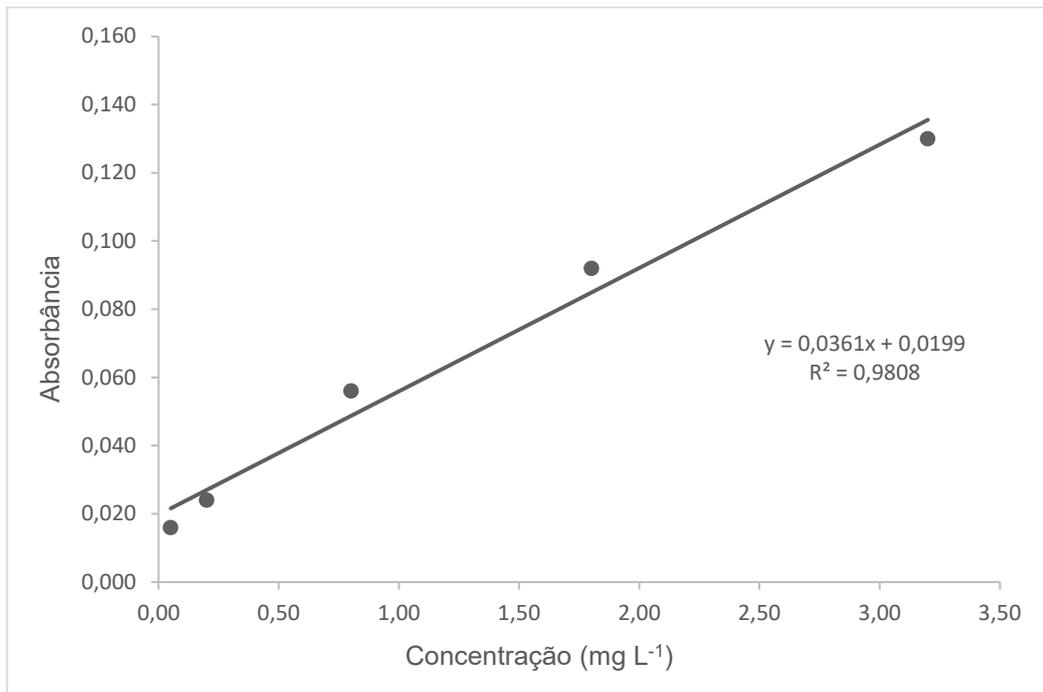
Fonte: Autor, 2023.

A absorbância máxima do pico 1 e 2, mostra a viabilidade da metodologia sustentável no laboratório apresentada, para determinar cloro livre em água potável. Em comparação com os autores LIU, et al. (2018), que apresenta picos de absorbância máxima de 510 e 550 nm, observa-se uma pequena diferença no pico 2, é devido a múltiplos fatores, como o tipo equipamento empregado, o tempo da leitura, entre outros.

4.1 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

A Figura 8 apresenta a curva analítica obtida para determinar cloro livre em água potável, sendo o monitoramento da reação colorimétrica realizado em espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda fixo 515 nanômetro (nm). O valor de R^2 obtido foi de 0,9808, na faixa de 0,05 a 3,20 mg L⁻¹ da concentração de cloro em água potável, esses valores foram considerados de acordo ao padrão de qualidade exigido no mínimo e máximo, determinada pela legislação Brasileira, na portaria nº888, de 4 de maio de 2021 do Ministério de Saúde.

Figura 8 – Curva analítica para determinação de cloro livre utilizando espectrofotômetro.

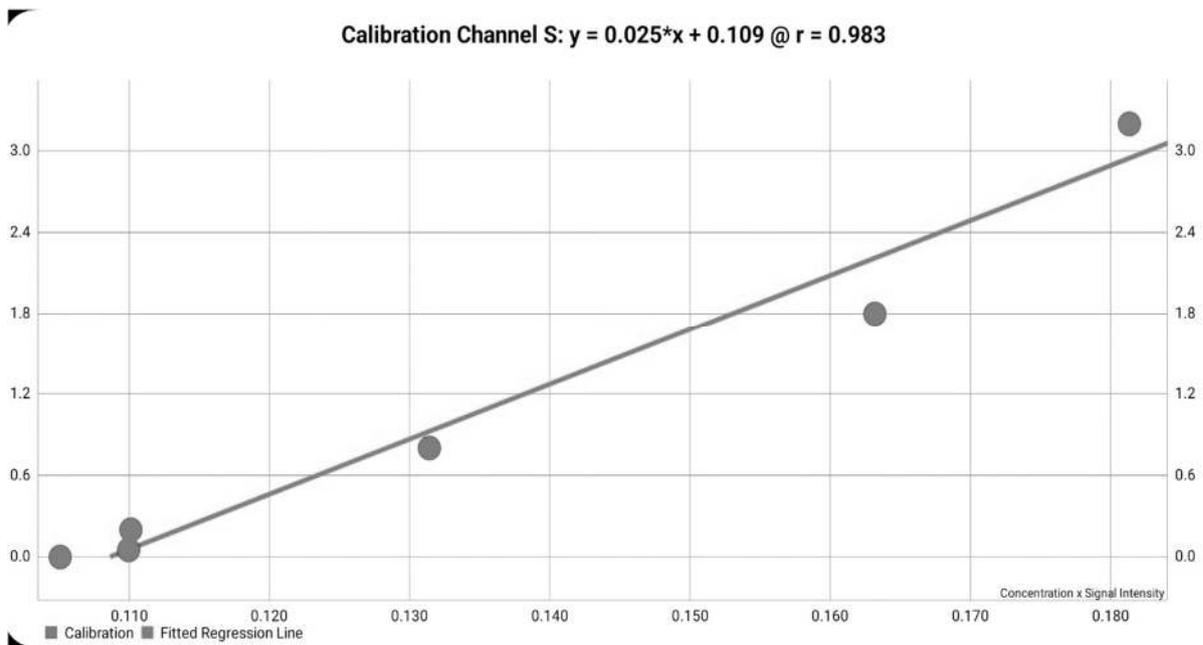


Fonte: Autor, 2023.

A Figura 9 apresenta a curva analítica para determinar cloro livre em amostras de água potável, obtida com o uso do PhotoMetrix PRO®. A imagem foi retirada diretamente do aplicativo. A faixa de concentração de Cl₂ utilizada foi de 0,05 a 3,20 mg L⁻¹. Utilizou-se a opção de múltiplos canais, ou seja, não obteve-se uma única curva analítica, mas sim várias, pois se trata dos vários canais possíveis da imagem analisada, nomeados como: R, G, B, H, L, V, S e I. Cada qual, com sua equação linear, a curva analítica utilizada foi do canal S. O coeficiente de

determinação calculada pelo aplicativo revelou uma boa correlação, com valor de 0,983. O aplicativo se mostrou prático e de fácil utilização para a coleta de dados para a obtenção da curva analítica, em comparação com o espectrofotômetro já que não era necessário a utilização da cubeta de quartzo.

Figura 9 – Curva analítica para determinação de cloro livre utilizando PhotoMetrix PRO®.

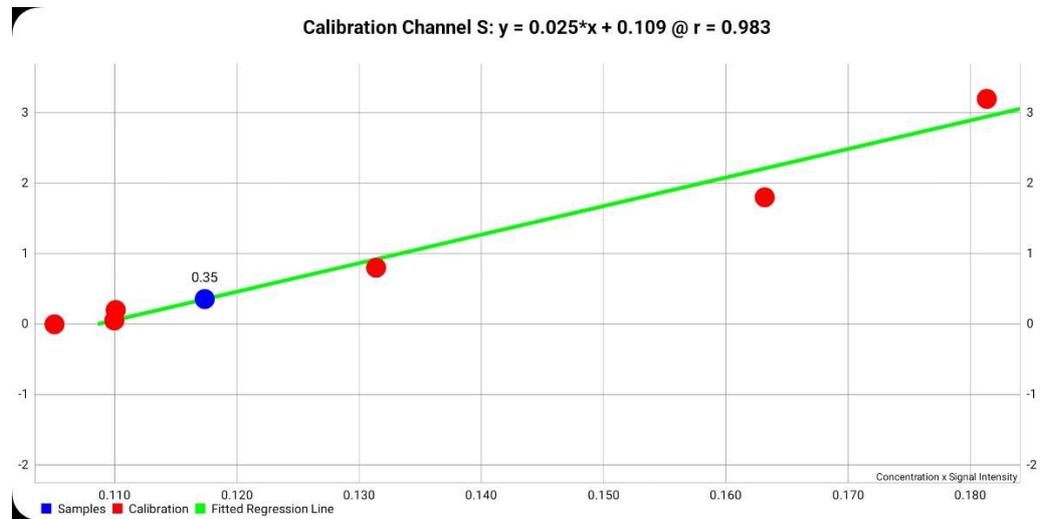


Fonte: Autor, 2023.

4.2 DETERMINAÇÃO DE Cl_2 EM AMOSTRAS REAIS

Para análise das amostras, no aplicativo foi executado a opção amostragem (do inglês, Sampling). Posteriormente realizou-se as capturas as imagens. Após a construção das curvas analíticas e análise das amostras, o programa conduz o usuário para as curvas analíticas, podendo ser escolhidas a qual seja mais linear (com valor de R^2 mais próximo de 1), como mencionado anteriormente foi escolhido o canal S. A Figura 10 mostra a curva analítica fornecida pelo aplicativo, incluindo a análise da amostra (representado pelo ponto em azul).

Figura 10 – Análise da amostra real por meio do aplicativo PhotoMetrix PRO®.



Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos da metodologia apresentada para a determinação do cloro livre. Foi detectada a concentração do cloro livre em um só ponto de análise, que foi um dos pontos de coleta localizados no PTI, que estão dentro dos parâmetros da legislação para o qual o mínimo é de 0,20 mg L⁻¹ e o máximo de 2 mg L⁻¹.

A concentração determinada pelo aplicativo PhotoMetrix PRO® foi de 0,35 mg L⁻¹, mostrada na Figura11 e na Tabela 1. O resultado foi comparado com os dados obtidos do espectrofotômetro, que apresentou o valor de 0,20 mg L⁻¹ do cloro livre. A diferença pode ser atribuída ao fato duas análises não terem sido realizadas simultaneamente, tendo uma diferença de pelo menos 5 a 6 horas.

Tabela 1 – Valores da concentração de cloro livre em amostras de água potável

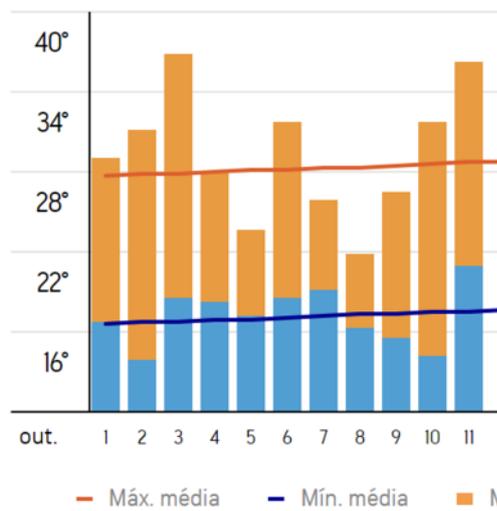
Amostras	Espectrofotômetro (mg L ⁻¹)	PhotoMetrix PRO® (mg L ⁻¹)
Torneira auditório do PTI	0,20	0,35
Torneira Jardim Petrópolis	*n.d.	n.d.
Bebedor da biblioteca PTI	n.d.	n.d.
Torneira laboratório PTI	n.d.	n.d.

Fonte: Autor, 2023

*n.d. = não detectado.

Não foi possível determinar o cloro residual livre nos outros pontos das amostras. É esperado o resultado pelo decaimento do cloro em altas temperaturas já que o dia 6 de outubro a temperatura foi superior a 30 °C, observada na Figura 11. No entanto outros fatores também influenciam no decaimento do cloro livre na água potável, principalmente no tempo de percurso da água na rede, quando o cloro reage com compostos inorgânicos (Fe^{3+} , Cu^{2+} , e MnO_4^- , e com a matéria orgânica que formam subprodutos que interferem nos resultados.

Figura 11 – Temperaturas em Foz do Iguaçu no mês de outubro de 2023.



Fonte: <https://www.accuweather.com/pt/br/foz-do-igua%C3%A7u/34731/october-weather/34731>

5 CONCLUSÃO

Os resultados da curva analítica mostraram a viabilidade do uso do aplicativo de smartphone PhotoMetrix PRO® na determinação de cloro livre residual em água potável. Na amostragem devido as interferências que geram o decaimento do cloro e aos erros na manipulação, foram parcialmente alcançadas o objetivo na determinação do cloro livre. Considerando os resultados obtidos é possível realizar a análise de cloro residual livre em água potável em atividade de campo e em laboratórios que não disponham de espectrofotômetro visível. Devido à sua praticidade e ao ser portátil o PhotoMetrix PRO® é adequado para a monitorização em tempo real, mas não pode substituir aos equipamentos de alta precisão devido as interferências que têm ao momento da captura da imagem, como a luz, a câmera, aos tubos de ensaio os quais podem conter riscos, a fixação dos objetos utilizados para captura de imagem, entre outros.

Para melhorar a metodologia recomenda-se, estudar sobre a cinética da reação do permanganato quando reage com o DPD e a cinética da reação entre o cloro e DPD, como também rever a absorvência máxima no comprimento de onda do 515 nm para a determinação da absorbância no espectrofotômetro.

REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, J. D. L. **Análise da qualidade de desinfetantes e águas sanitárias comercializados em Maranguape - CE**. 2021. 51 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Departamento de química e físico-química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

AMARAL, M. C. D. **Análise dos fatores e parâmetros analíticos da água potável de uma empresa pública de Pernambuco**. 2021, 50 f. Monografia (Bacharelado em Economia Doméstica), Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2021.

ACCUWEATHER: Accuweather. Disponível em: <https://www.accuweather.com/pt/br/foz-do-igua%C3%A7u/34731/october-weather/34731>. Acesso em: 27, outubro de 2023.

AQUA. Monitoramentos de corpos hídricos. 2023. Disponível em: <https://sites.google.com/view/appaqua/sobre>. Acesso em: 14, junho de 2023

ARAÚJO, D. L.; ANDRADE, R. F. Qualidade Físico-Química e Microbiológica da Água Utilizada em Bebedouros de Instituições de Ensino no Brasil: Revisão Sistemática da Literatura / Qualidade Físico-Química e Microbiológica da Água Utilizada em Bebedouros em Instituições de Ensino no Brasil: Revisão Sistemática da Literatura. **Revista Brasileira de Revista de Saúde**, v. 3, n. 4, p. 7301–7324, 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CONSTANTINO, M. G.; DA SILVA G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química experimental**, Editora EdUsp, São Paulo. 2004.

CORTEZ, Á. V. **Determinação de cloreto em águas por imagens digitais**. 2018. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônico) - Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara-AM, 2018.

COSTA, V.; NEIVA, A.; PEREIRA-FILHO E. Chromium speciation in leather samples: an experiment using digital images, mobile phones and environmental concepts. **Eclética Química J**, n.44, v. 1 p. 62-74, 2019.

DIDÁTICA SP. N,N-dietil-1,4-feniledodiamina 100 G CAS 93-05-0. Disponível em: <https://www.didaticasp.com.br/produto/nn-dietil-14-fenilenodiamina-100g-cas-93-05-0.html>. Acesso em: 16, de outubro de 2023.

ECK, B. J.; SAITO, H.; MCKENNA, S. A. Temperature dynamics and water quality in distribution systems. **IBM Journal of Research and Development**, v. 60 p. 5–6, 2016.

FISHER, I.; KASTL, G.; SATHASIVAN, A. Evaluation of suitable chlorine bulk-decay models for water distribution systems. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 4896–4908, 2011.

FILHO, H. B.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, E. A. G.; ROCHA, F. R. P. Espectrofotometria no ultravioleta e visível. 2010. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4275863/mod_resource/content/1/Apostila-espectrofotometria.pdf. Acesso em: 13, outubro do 2023.

GRASEL, F. S.; FERRÃO, M. F.; HELFER, G. A.; COSTA A. B., Principal component analysis of commercial tannin extracts using digital images on mobile devices. **J Braz Chem Soc**, v. 27 n. 12, p. 2372-2377, 2016.

Instituto Nacional de Metrologia, normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008 Rev.05-Orientação sobre validação de métodos analíticos. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf. Acesso em: 16, outubro de 2023

JUNQUEIRA, R. F. **Modelagem matemática de cloro residual em redes de distribuição de água - estudo de caso no jardim higienópolis em Maringá-PR**. 2010, 82 f. Dissertação (Mestre em engenharia urbana) - Centro de tecnologia departamento de engenharia civil, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

LYON, B. A.; DOTSON, A. D.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment. **Water Res**, v. 46, n. 15, p. 4653-4664, 2012.

LIU, X.; CAI, H.; ZOU, J.; PANG, Z.; YUAN, B; ZHOU, Z. Spectrophotometric determination of trace permanganate in water with N,N-p-phenylenediamine (DPD). **Chemosphere**, v. 212, p. 604–610, 2018.

LOURENÇO, E. C.; PAULA, S.; SETTI, G. O.; TOCI, A. T.; PADILHA, J. C.; SILVA, E. M.; BOROSKI, M. Determinação do teor de ferro utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO®: a tecnologia a favor do ensino de química. **Rev. Virtual Quim**, v. 13, n. 1, p. 192–206, 2021.

MEDEIROS, G. R. **Avaliação da qualidade da água potável que abastece as residências do bairro Pitumbu, Natal-RN**. Monografia (Bacharelado em Engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2022.

MOBERG, L.; KAR, B. An improved N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 33, n. 2, p. 375–380, 2000.

MURRAY, A. e LANTAGNE, D. Accuracy, precision, usability, and cost of free chlorine residual testing methods. **Journal of Water and Health**, v. 13, n.79, p. 1477–8920, 2015.

NASCIMENTO, M. C. G. M. **Sistema em fluxo para determinação colorimétrica de cloro livre em água potável empregando um microdispositivo construído com cerâmicas verdes e smartphone**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-graduação, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2020.

OLIVEIRA, L. **Decaimento da concentração de cloro residual livre nas redes de abastecimentos de água**. 2018, 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Programa de pós-graduação Stricto Sensu, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

OLIVEIRA, P. A. C. **Medidas colorimétricas com smartphones para identificação de amostras de cocaína e quantificação de alguns adulterantes**. 2017, 69 f. Dissertação (Mestre em Química) Programa Pós Graduação Em Química - UnB. 2017.01.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico cloro. Química nova na escola. 2003. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc17/a13.pdf>. Acesso em: 14 de outubro, 2023.

APHA, WEF, AWWA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods, p. 541.

REBELO, A. R. S. **Formação de triclorometano em águas residuais cloradas rico de contaminação dos recursos hídricos**. 2014, 292 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Ciências, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2014.

ROSA, T.; SIQUEIRA, B.; COSTA, R.; REIS, J.; PACHECO, W.; MOURA, P.; FILGUEIRAS, P. REDGIM COMO APLICATIVO DE SMARTPHONE PARA APLICAÇÕES QUIMIOMÉTRICAS POR MEIO DE ANÁLISE DE IMAGENS: UM USO EM PLS. **Química Nova**. 2022.

ROSAR, L. **Emprego de dispositivos portátil no ensino de química: Determinação de cloro residual livre em águas potável**. 2020, 108 f. Dissertação (Mestrado em química) - Diretoria de pesquisa e pós-graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2020.

SANTOS, W. B. **Modelagem da degradação de cloro residual livre na rede de distribuição de água da cidade de Campina Grande – PB**. 2017, 75 f. Dissertação (Engenharia civil e Ambiental) – Programa de pós-graduação, Universidade Federal de Campinas Grande – UFCG, Campinas Grande – PB, 2017.

SOARES, S. S.; ARRUDA, P. N.; LOBÓN, G. S.; SCALIZE, P. S. Evaluation of methods for determination free available chlorine in public water supply. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 119–130, 2016.

The International Organization for Standardization ISO 7393-2, 2017. Determination of free chlorine and total chlorine. Available from (<https://www.iso.org/standard/65560.html>).

VIEBRANTZ, A.P.P. **Determinação de cloraminas em água para consumo humano**. 2021, 39 f. Monografia (Bacharel em química) - Departamento de química analítica e físico-química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. de P.; e VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Química Nova Na Escola**, v.17, n.8, 2003.

SANTOS, A. S. de S. **Determinação de fosforo total em águas superficiais como o uso de imagens digitais obtidas por smartphone**. 2018, 40 f. Monografia (Químico ambiental) - Campus universitário de Gurupi –TO, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi-TO, 2018.

SILVA, B. H. de L., MELO. M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. **Quim. Nova**, v. 38, n. 3, p. 309–315, 2015.

XIONG, Y.; TAN, J; FANG, S; WANG, C; WANG, Q; WU, J; CHEN, J; DUAN, M. A LED-based fiber-optic sensor integrated with lab-on-valve manifold for colorimetric determination of free chlorine in water. **Talanta**, v. 167, p. 103-110, 2017.

ZIJU, P.; YAJUAN, C.; WEIHAO, X.; JUNYANG, X.; JING, Z. A spectrophotometric method for measuring permanganate index (CODMn) by N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). **Chemosphere**, v. 266, n. 128936, p. 0045 – 6535, 2021.