

DETECÇÃO DE CLORO EM ÁGUA POTÁVEL USANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

D. Dutra*, P. Bertemes Filho* e E. Martendal**

* Depart. de Eng. Elétrica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Brasil

** Depart. de Química, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Brasil

e-mail: douglasdutra007@gmail.com

Resumo: Atualmente, o cloro é o desinfetante mais usado no tratamento de água para consumo humano. Quando a água chega às residências ela contém uma quantidade de cloro que pode afetar a saúde humana. O objetivo deste artigo é detectar a concentração de cloro em água potável utilizando a espectroscopia de impedância elétrica (EIE). É utilizada uma sonda de eletrodos conectada a um analisador de impedância elétrica comercial. Os espectros do módulo e fase da impedância elétrica, na faixa de 10 kHz a 10 MHz, são medidos em 4 soluções de hipoclorito de sódio (NaOCl) em 100 ml de água destilada (8, 12, 16 e 20 ml). Os resultados mostraram que o módulo da impedância diminui tanto com o aumento da frequência como com o aumento da concentração de NaOCl. A frequência de corte da impedância tem um comportamento quase linear com o aumento da concentração de NaOCl. Conclui-se que o espectro da impedância elétrica pode ser uma ferramenta importante para uma detecção rápida da concentração de cloro em água potável, sem aplicação de agentes químicos ou outros tipos de análise. **Palavras-chave:** Espectroscopia de Impedância Elétrica, Água Potável, Detecção de Cloro.

Abstract: Chlorine is the most widely used disinfectant in water treatment for human consumption. When the water reaches the residences it contains an amount of chlorine that may affect human health. The aim of this paper is to detect the concentration of chlorine in drinking water by using electrical impedance spectroscopy (EIS). An impedance probe connected to a commercial electrical impedance analyzer is used. Both magnitude and phase impedance of four sodium hypochlorite solutions (NaOCl of 8, 12, 16 and 20 ml), by 100 ml of distilled water, are measured in the frequency range of 10 kHz to 10 MHz. The results showed that magnitude of the impedance decreases either with increasing frequency or with increasing concentration of NaOCl. The cutoff frequency of the impedance is approximately linear with increasing concentration of NaOCl. We conclude that the spectrum of electrical impedance might be an important tool for a rapid detection of the concentration of chlorine in drinking water without the application of chemicals substances or other types of analysis.

Keywords: Electrical Impedance Spectroscopy, Drinking water, Chlorine Detection.

Introdução

A água é um elemento existente na natureza que é fundamental para a saúde dos seres vivos. O cloro é sem dúvida o desinfetante mais utilizado no tratamento de água para consumo humano. As suas funções passam por deixar um residual que ao longo do sistema de distribuição neutraliza ou elimina microrganismos patogênicos. Acontece que, ao reagir com compostos orgânicos presentes na água, ainda que em pequenas quantidades, dá lugar à formação de subprodutos. Entre estes encontram-se os tri-halometanos que, por serem os mais frequentes, bem como pelo seu potencial cancerígeno são os mais preocupantes [1]. Nas estações de tratamento de água, significantes avanços têm sido feitos nos últimos anos em ferramentas para um deslocamento ótimo de estações de monitoramento online e o gerenciamento em tempo real de dados e comunicações [2]. Apesar disso, resultados de uma pesquisa demonstraram discrepância nos teores de ferro e turbidez para amostras coletadas nos reservatórios domiciliares, teores de cloro abaixo do preconizado em 27% das amostras e contaminação por coliformes fecais em 18,9% delas, provando que o reservatório domiciliar é fator deteriorador da água nele armazenada [3].

Embora já existam equipamentos no mercado capazes de medir nível de cloro na água, pH, temperatura, condutividade, presença de bactérias e outras informações importantes para se determinar a qualidade da água, nos últimos anos, muitas pesquisas vem sendo feitas sobre a questão de medição de níveis de cloro na água e também de outros parâmetros. A Organização Mundial de Saúde (OMS) é peremptória em afirmar que os riscos decorrentes da não eliminação de microrganismos patogênicos através da desinfecção são muitíssimo maiores do que os que resultam da formação dos seus subprodutos [1]. O cloro residual é o cloro em excesso que não reagiu no tratamento da desinfecção. Em [4] o método químico para a determinação do cloro residual foi a titulação com DPD (indicador que reage e gera uma cor avermelhada). Em [5] foi desenvolvida uma medição de cloro livre com menos interferência do cloro combinado do que em métodos colorimétricos DPD, tendo como um resultado diferentes respostas do cloro livre e do combinado. O cloro residual livre foi medido em amostras coletadas em águas de torneira por método de sensor óptico e método colorimétrico baseado em DPD. Observou-se boa concordância entre os métodos embora os níveis de

cloro livre medidos por sensor óptico sejam sistematicamente mais baixos do que leituras obtidas pelo método DPD. A diferença pode ser o resultado da interferência do cloro combinado durante a medição com DPD. Um grupo formado por pesquisadores da República Checa e da Hungria, mostrou a possibilidade de se medir o cloro na água usando o método com uso de fibra óptica [6]. A determinação do cloro com ortotolidina em águas usadas no banheiro e na lavanderia foi analisada em [7]. Em outro estudo [8], mostra-se as vantagens de usar catodos dourados, em comparação aos de platina, combinados com uma série de passos potenciais que mantêm o eletrodo ativo muito tempo. Um potencial de trabalho de 0.150 V versus Ag/AgCl (prata/cloreto de prata à 3MKCl) permite a determinação amperimétrica de cloro livre sobre a faixa de pH mais comumente encontrada em águas potáveis. Essa janela de pH varia de 5 até 8. Ele discute a importância do pH e como ele influencia a resposta amperimétrica dentro e fora desta estreita janela de pH. Em meio a tantos métodos, surgiu na Tailândia um método interessante que usa um celular com sistema Android propondo uma solução de baixo custo, usando fotografias de amostras de água com cloro [9].

Outra técnica, a Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), envolve a injeção de uma corrente constante em diferentes frequências e medição das tensões resultantes. A impedância de transferência é então calculada, ajustada para um modelo apropriado e os parâmetros são extraídos para descrever as propriedades físicas do tecido [10]. Normalmente as pesquisas não utilizam espectro de impedância da água para medir esses parâmetros, partindo para soluções utilizando reagentes químicos ou outras soluções. A condutividade é uma medida de quão bem a água transporta uma corrente elétrica. Ela é uma medida indireta da presença de sólidos dissolvidos inorgânicos tais como cloro, nitrato, sulfato, fosfato, sódio, magnésio, cálcio, ferro e alumínio. A presença dessas substâncias aumenta a condutividade de um corpo de água. Substâncias orgânicas tais como óleo, álcool e açúcar não conduzem eletricidade muito bem, e então têm uma baixa condutividade na água [11].

O objetivo deste artigo é detectar uma relação matemática entre espectro da impedância elétrica da água e a concentração de cloro existente na mesma, usando a técnica de EIE.

Materiais e métodos

O aparelho usado para fazer as medições de impedância foi uma sonda tetrapolar de espectroscopia de impedância elétrica em conjunto com o um analisador de espectros, trabalhando na faixa de 10 kHz a 10 MHz. Conforme a figura 1, a sonda possui eletrodos de ouro espaçados igualmente na sua ponta.

A corrente elétrica é injetada entre os eletrodos A e B (= 1 mA) e o potencial elétrico resultante é medido entre os eletrodos C e D.

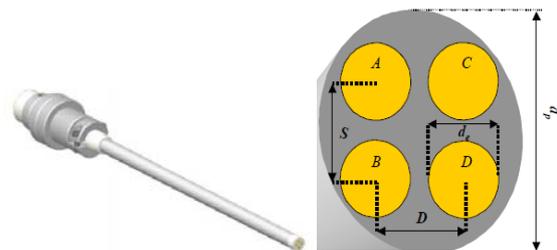


Figura 1: Diagrama da sonda tetrapolar, onde d_e é o diâmetro do eletrodo e d_p , o diâmetro externo da sonda [10,12].

Conforme a figura 2, os eletrodos dessa sonda são imersos em uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) diluído em água (H_2O), numa dada concentração, por exemplo, 12 ml de NaOCl em 100 ml de H_2O . A sonda fica conectada a um módulo BIATRON [12] que capta os sinais da mesma, processa-os, e envia-os através de sua interface RS-232 para uma porta serial RS-232 de um computador. Este, por sua vez, através de um software com interface para o BIATRON, salva as informações todas em arquivo-texto a ser interpretado por um script desenvolvido para as análises. O script foi desenvolvido em ambiente MATLAB.

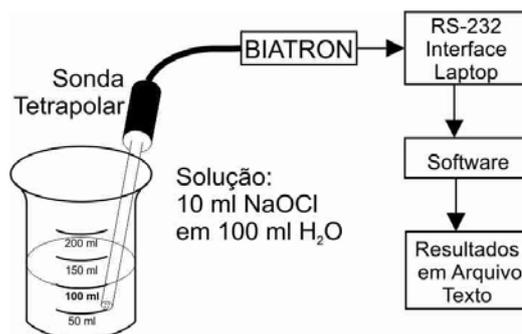


Figura 2: Diagrama do sistema de medição, mostrando a ligação da sonda com o computador.

Uma solução estoque de hipoclorito de sódio foi preparada pela diluição de hipoclorito de sódio obtido da Vetec. Essa solução foi padronizada pela titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (Vetec), após adição de excesso de iodeto de potássio (1,5 g) e 20 mL de ácido acético 6 M para a geração de tri-iodeto, equivalente a quantidade total de cloro disponível na amostra ($HOCl$ e OCl^-), onde $HOCl$ é ácido hipocloroso e OCl^- é íon de hipoclorito. A padronização foi feita em triplicata, e a concentração média obtida foi de 10,44 $mg\ OCl^-\ mL^{-1}$. Antes da obtenção dos espectros de impedância, todas as amostras foram tamponadas em pH 7,0 pela adição de 2,0 mL de tampão fosfato cuja concentração era de 0,5 $mol\ L^{-1}$ para cada 100 mL de amostra, fornecendo uma concentração final de tampão de 0,01 $mol\ L^{-1}$. O tampão fosfato foi preparado pela mistura de di-hidrogenofosfato de sódio e hidróxido de sódio (Vetec), sendo o pH ajustado a 7,0 com auxílio de um pHmetro previamente calibrado conforme instruções e soluções tampão fornecidas pelo fabricante.

A concentração da solução estoque de hipoclorito preparada, após padronização, foi de 15,1 mg NaOCl/ml. Fazendo os devidos cálculos estequiométricos, a massa de cloro calculado por ml é de 10,44 mg OCl⁻ mL⁻¹. As quantidades de cloro colocadas em 100 ml de água destilada pura foram de 8, 12, 16 e 20 ml, correspondendo a concentrações finais de hipoclorito de 0,77, 1,12, 1,44 e 1,74 mg OCl⁻ mL⁻¹.

Para cada concentração foram feitas 3 medições de ambos módulo e fase do espectro da impedância elétrica na faixa de 10 kHz a 10 MHz.

Resultados

A figura 3 mostra a variação da média dos módulos das impedâncias no domínio da frequência para cada concentração de cloro.

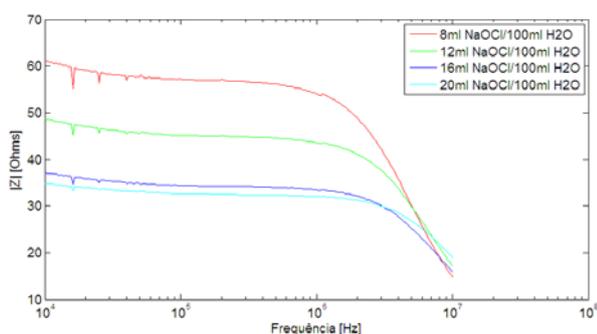


Figura 3: Módulo da impedância para diferentes concentrações de cloro na água pura.

Nota-se que, com o aumento da concentração de cloro, o valor da impedância máxima medida diminui exponencialmente com o aumento da frequência, tendendo a um valor de saturação. Analisando o gráfico da 4, supondo que a impedância é aproximadamente 30 Ω na saturação, a concentração de NaOCl pode ser calculada em função do módulo da impedância na frequência de 10 kHz.

$$[NaOCl] = 25,5 - 5,3 \times \ln(|Z|_{10kHz} - 30) \quad (1)$$

onde a concentração de NaOCl é dada em mililitros por 100 ml de H₂O.

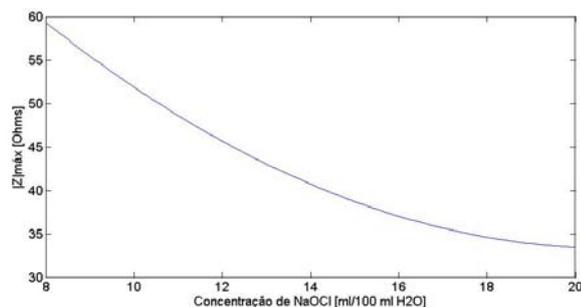


Figura 4: Impedância máxima versus concentração

Com o objetivo de melhor investigar os módulos das impedâncias no domínio da frequência em função da

NaOCl, as frequências de corte das funções mostradas na figura 3 foram calculadas, como mostra a figura 5.

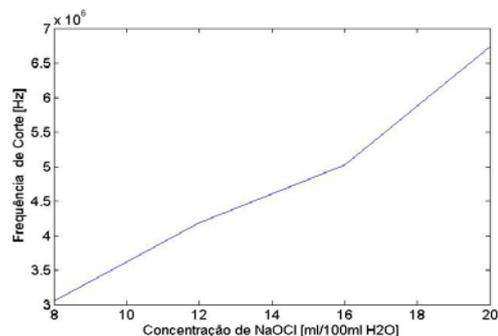


Figura 5: Frequência de corte versus concentração

Observa-se que a relação entre a frequência de corte (f_{3dB}) e a concentração de NaOCl é aproximadamente linear. Em ambiente MATLAB, obteve-se a equação da reta que melhor se aproxima da curva medida, como mostra a equação (2).

$$f_{3dB} \cong 0,265 \times 10^3 \times [NaOCl] + 1,1 \times 10^3 \quad (2)$$

onde f_{3dB} é dado em kHz.

Tabela 1: Concentração de NaOCl segundo equação (2).

Concentração [ml/100ml H ₂ O]	f_{3dB} [kHz] (Medida)	f_{3dB} [kHz] (Calculada)	Erro (%)
8	3048,7	3220,0	6%
12	4189,6	4280,0	2%
16	5021,5	5340,0	6%
20	6742,6	6400,0	-5%

Discussão

Observou-se que o módulo da impedância mantém uma relação aproximadamente exponencial com os valores de concentrações de NaOCl em água destilada. Isso dificultaria a mensuração da quantidade de Cloro na solução para concentrações acima de 20 ml. Ao se investigar as respectivas frequências de corte nas curvas de impedância das amostras, notou-se que estas aumentam de forma aproximadamente linear com a concentração, conforme mostrou a equação (2). Observando a tabela (1), o erro máximo médio é da ordem de 5%, podendo ser melhorado com o aumento da precisão da medição do espectro da impedância elétrica.

Para verificar os possíveis erros de aproximação das equações (1) e (2), foi preparada uma solução de NaOCl com concentração de 571 mg/l e 537 mg/l de OCl⁻, perfazendo um volume total de 111 ml. Usando a equação (1) e o valor da impedância na frequência de 10 kHz, a concentração de NaOCl é de 4,3 ml por 100 ml de água destilada. Multiplicando-se este valor por 15,1 (mg de NaOCl por 100 ml H₂O), como já indicado na metodologia, é aproximadamente obtido 640 mg de

NaOCl/l. Também, multiplicando o valor de 4,3 ml por 10,44 mg de OCl⁻/ml, é obtido 448,9 mg de OCl⁻/l. Portanto, o erro é de aproximadamente 12% para a concentração de NaOCl e de 16% para a concentração de OCl⁻.

Por outro lado, substituindo a concentração de NaOCl de 4,3 ml por 100 ml de H₂O na equação (2), a frequência de corte é aproximadamente 2239,5 kHz. Considerando o comportamento linear da frequência de corte, se a concentração de 4,3 ml existisse na tabela 1, a frequência real medida seria de aproximadamente 2397,81 kHz. Então, neste caso, o erro aproximado seria de 6,6%.

Conclusão

Conclui-se que o espectro da impedância elétrica pode ser uma ferramenta importante para uma detecção rápida da concentração de cloro em água potável, sem aplicação de agentes químicos ou outros tipos de análise.

Atualmente, a faixa de valores permitida de cloro na água, segundo a Companhia de Saneamento Básico da cidade de Joinville (SC), pode variar entre 0,2 e 2 mg/l. O método da espectroscopia ainda não pode ser aplicado diretamente à água de torneira devido a sua variação de pH e da presença de fluoretos na água, que comprometem as equações mostradas neste artigo. Portanto, novas pesquisas devem ser realizadas a fim de aprimorar o método da espectroscopia para verificar a concentração de cloro em qualquer solução aquosa, incluindo água de torneira e soluções fisiológicas vastamente utilizadas em medicina.

Agradecimentos

À Universidade do Estado de Santa Catarina pelo apoio financeiro e institucional para que esta pesquisa fosse possível.

Referências

- [1] Lima LMF. Modelação da qualidade da água numa rede de distribuição - Estudo do comportamento do cloro e da formação de trihalometanos [dissertação]. Porto: Universidade do Porto; 2009.
- [2] Storey MV, Gaag BVD, Burns BP. Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems. *Water Research* 45 (2011) 741-747; 2010.
- [3] Campos JADB, Farache-Filho AF, Faria, JB. Qualidade da água armazenada em reservatórios domiciliares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos [dissertação]. Porto: Universidade do Porto; 2003.
- [4] Beleza JMBB. Simulação das concentrações de cloro residual e trihalometanos em redes de distribuição de água para consumo humano [dissertação]. Porto: Universidade do Porto; 2005.
- [5] Xu J, Feng K, Weck M. Free chlorine sensing using an interferometric sensor. *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 812-819.
- [6] Kasik I, Mrazek J, Podrazky O, Seidl M, Aubrecht J, Tobiska P, Pospisilova M, Matejec V, Kovacs B, Markovics A, Szili M. Fiber-optic detection of chlorine in water. *Sensors and Actuators B: Quimical Volume* 139, Issue 1, 20 may 2009, Pages 139-142.
- [7] March JG, Gual M, Simonet BM. Determination of residual chlorine in greywater using o-tolidine. *University of Balearic Islands. Talanta* 58 (2002) 995-1001.
- [8] Muñoz FJ, Ordeig O, Del-Campo FJ. Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications. *Analytica Chimica Acta* 554 (2005) 98-104.
- [9] Sumriddetchkajorn S, Chaitavon K, Intaravanne Y. Mobile device-based self-referencing colorimeter for monitoring chlorine concentration in water. *Sensors and Actuators B* 182 (2013) 592–597.
- [10] Bertemes-Filho, P. Tissue Characterisation using an Impedance Spectroscopy Probe [tese]. Sheffield: University of Sheffield; 2002.
- [11] Murdochm C, O’Laughlin. *Watershed Inventory and Stream Monitoring Methods*; 1991.
- [12] Pedro Bertemes-Filho, P., Veiga, E. A. / *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* ISSN: 2248-9622 www.ijera.com Vol. 3, Issue 4, Jul-Aug 2013, pp.2399-2403 2399.