

## **I-039 - MONITORAMENTO DA TOXICIDADE DE ALCALINIZANTES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL**

**Danielle Polidório Intima<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Química pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (1997) e doutorado em Química Analítica pela Universidade de São Paulo (2008). Atualmente é supervisora do Laboratório de Controle de Qualidade de Material de Tratamento da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e membro da Comissão de Estudo de Produtos Químicos para Saneamento Básico, Água e Esgoto (CB10) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

**Denise Akemi Fernandes Takahashi Trugillo<sup>(2)</sup>**

Possui graduação em Química pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (1997) e pós-graduação na área de Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Mogi das Cruzes (2005). Atualmente é mestranda na área de Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) e membro da Comissão de Estudo de Produtos Químicos para Saneamento Básico, Água e Esgoto (CB10) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), Departamento de Controle de Qualidade, Rua Conselheiro Saraiva, 519, Santana, São Paulo, SP, CEP 02037-021, Brasil. e-mail: [dpolidorio@sabesp.com.br](mailto:dpolidorio@sabesp.com.br)

### **RESUMO**

O monitoramento da toxicidade dos alcalinizantes utilizados no tratamento de água para consumo humano é de suma importância, uma vez que a crescente poluição dos recursos hídricos tem ocasionado a necessidade de adição de quantidades maiores de produtos químicos para o controle do pH da água a ser tratada, de forma a adequá-la às características de potabilidade exigidas pela legislação vigente. Por outro lado, os alcalinizantes utilizados no processo de tratamento de água, dependendo de sua procedência ou composição, podem introduzir a essa água características indesejáveis e/ou prejudiciais à saúde humana. Em face a esta problemática, este estudo teve por objetivo apresentar a viabilidade do monitoramento da toxicidade dos alcalinizantes utilizados na etapa de ajuste do valor do pH no tratamento de água, tais como barrilha e cal, através da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total. Para isso, 20 mg da amostra foram dissolvidos em 50 uL de uma solução padrão de gálio 10 mg/L, que é o padrão interno, completando o volume para 1000uL com água desmineralizada. Para a medição de arsênio, selênio, chumbo e crômio, um volume de 5 uL dessa amostra diluída foi adicionado ao disco de quartzo à temperatura ambiente e seco a 60°C em estufa de secagem por 15 minutos. Todas as medições foram realizadas usando um espectrômetro de fluorescência de raios X por reflexão total equipado com um tubo de molibdênio e um monocromador multicamadas. Este estudo apresentou a viabilidade da utilização de TXRF para determinação direta multielementar em amostras de cal e barrilha. Os limites de quantificação são apropriados para todos os elementos investigados em cada matriz analisada. Além disso, a técnica mostrou boa precisão e exatidão. Considerando a simplicidade do procedimento proposto associada ao baixo custo de análise, a TXRF é recomendada para análises de rotina de alcalinizantes utilizados no tratamento de água.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alcalinizante, tratamento de água, toxicidade, TXRF

### **INTRODUÇÃO**

A crescente poluição dos recursos hídricos tem ocasionado a necessidade de adição de quantidades e variedades crescentes de produtos químicos à água a ser tratada, de forma a adequá-la às características de potabilidade exigidas pela legislação vigente. Por outro lado, os produtos químicos utilizados no processo de tratamento de água, dependendo de sua procedência ou composição, podem introduzir a essa água características indesejáveis e/ou prejudiciais à saúde humana (ABNT, 2017). Qualquer produto utilizado no tratamento da água deve promover a sua potabilidade incondicionalmente, sem que haja risco de transferência de qualquer contaminante, seja no processo produtivo, ou por estar contido em seus insumos e que possam ser transferidos para a água

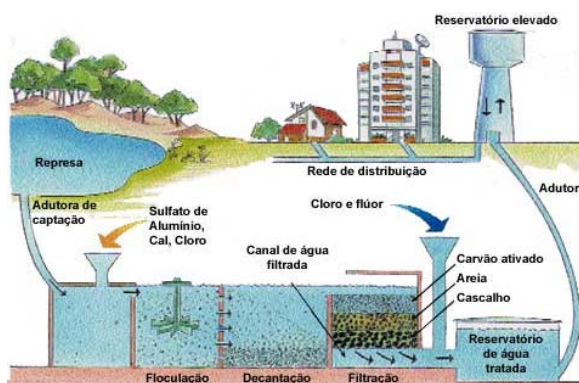
final. Esta potabilidade da água tem que ser garantida até a entrada do imóvel, ou seja, o hidrômetro (BRASIL, 1997).

A fabricação destes produtos deve ocorrer segundo normas elaboradas por entidade de reconhecida competência técnica. Portanto, é de suma importância conhecer todo o processo produtivo, desde seus principais e mais importantes insumos, controles de qualidade destes insumos, assim como todos os equipamentos utilizados para sua fabricação. É necessário ter garantias de que o mesmo atende às especificações técnicas e não produzirão nenhum dano à saúde da população atendida, o que nos é permitido acertada e oportunamente pelo inciso II do artigo 30 da Lei 8.666/1993 e inciso VII do artigo 4 da Lei 10.520/2002. (BRASIL, 1993; BRASIL, 2002).

Em atendimento ao artigo 13 do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 de 2017 do Ministério da Saúde, as empresas de saneamento devem exigir, junto aos fornecedores, o laudo de atendimento aos requisitos de saúde estabelecidos na norma técnica da ABNT NBR 15784:2017, para o controle de qualidade dos produtos químicos utilizados no tratamento de água (MS, 2017; ABNT, 2017).

O tratamento de água para consumo humano envolve diversos processos físico-químicos da água bruta visando à remoção de impurezas. O processo convencional de tratamento de água é dividido em fases, tais como: pré-cloração, pré-alkalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alkalinização, desinfecção e fluoretação. Em cada uma delas existe um rígido controle de dosagem de produtos químicos e acompanhamento dos padrões de qualidade.

A primeira etapa do tratamento da água bruta após a sua captação é a pré-cloração, que consiste na adição do cloro e tem como função a remoção de matéria orgânica. A etapa seguinte consiste na fase de pré-alkalinização, no qual a água recebe barrilha, cal virgem, hidratada ou em suspensão, que servem para ajustar o valor de pH para atender aos valores exigidos nas fases seguintes do tratamento. Na fase de coagulação, é adicionado sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação vigorosa da água. Em seguida, inicia-se a fase de floculação, na qual a água passa a uma mistura lenta, cujo objetivo é a formação de flocos com as partículas. Quanto maior o tempo de retenção nesta etapa maior será o flocos. Feito isso, a água passa por grandes tanques para promover a decantação dos flocos de impureza. Em seguida, a água atravessa tanques formados por pedras, areia e carvão antracito que atuam como filtro e retém a impureza que restou da fase de decantação. Para evitar a corrosão ou incrustação das tubulações, é realizada a pós-alkalinização, com o intuito de corrigir o valor do pH da água tratada, também denominada água final. A etapa de desinfecção consiste em uma última adição de cloro antes da saída da estação de tratamento. Ela garante que a água fornecida chegue isenta de bactérias e vírus até a casa do consumidor. Por fim, é realizada a fluoretação da água, que é uma etapa importante considerando-se que o flúor auxilia na prevenção de cáries. Um esquema representativo do percurso da água desde a sua captação até a sua distribuição está apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Processo de tratamento de água**

Existem normas técnicas nas quais constam procedimentos para controle de qualidade dos produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano, disponibilizadas pela American Water Works Association (AWWA), pela Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT) e também pela National Science Foundation (NSF). Nas normas publicadas pelas duas primeiras, normalmente são contemplados métodos para a avaliação do teor de princípio ativo e parâmetros operacionais que impactam a operação do processo e a estética da água tratada. Já a NSF apresenta diretrizes de quais parâmetros devem ser analisados na água após a adição do produto, em sua dosagem de aplicação no processo. Em nenhum caso está descrito um procedimento que vise à determinação do analito contaminante na massa do produto em miligramas por quilo. (NSF, 2016).

Convencionalmente, a determinação de contaminantes é realizada a partir da pesagem do produto, adição de ácido nítrico, seguida de diluições sucessivas e posterior medição por F AAS (espectrometria de absorção atômica com chama) ou ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado). Embora essas técnicas apresentem bom desempenho na determinação de metais, com limites de detecção adequados para esse fim, o custo da análise é alto devido a exigência de gases de grau analítico e consumíveis caros. Nesse contexto, o uso da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) mostra-se uma alternativa bastante interessante, uma vez que, a técnica proporciona um processo rápido e fácil de preparação de amostras e o custo de operação e manutenção analítica é baixo. Nessa técnica, um pequeno volume da amostra líquida é seco sobre um disco de quartzo, formando um microfilme, o raio X é focado sobre este, sendo que sua energia é capaz de excitar os átomos e induzir a emissão de radiação de fluorescência, que é específica para cada elemento. Em ângulos muito rasos da incidência das radiações excitantes em relação a uma superfície do microfilme, a reflexão total externa da radiação incidente ocorre e reduz drasticamente as profundidades de penetração da radiação incidente no volume de amostra, aumentando assim a sensibilidade pela diminuição da fluorescência de substrato e intensidade de radiação de excitação dispersa. Durante as últimas décadas, a técnica TXRF tornou-se uma das técnicas competitivas mais rápidas e de menor custo para análises de elementos traços.

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo apresentar a viabilidade do monitoramento da toxicidade dos alcalinizantes, utilizados na etapa de ajuste do valor do pH no tratamento de água, tais como barrilha e cal, através da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### *3.1 Equipamentos*

Todas as medições foram realizadas usando um espectrômetro S2 PICOFOX TM TXRF de bancada (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha) equipado com um tubo Mo - fonte de excitação  $K\alpha$  17,5 keV (600 mA, 50kV, 50W), um monocromador multicamadas e um detector de silício com uma área ativa de 10 mm<sup>2</sup> e resolução do detector de 160eV a 10kpc (MnK $\alpha$ ). O tubo de raios X tem proteção contra radiação primária constituída de latão de 5 mm, uma janela de Berílio (100 mm) pela qual passa a radiação X. O monocromador tem uma abertura de 3 mm para a emissão do feixe útil de radiação. O tempo de medição foi de 600s por amostra. O processamento dos espectros de raios X e a contabilização das sobreposições de pico de fluorescência foram realizados utilizando o software SPECTRA version7.0 (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha).

Os resultados analíticos obtidos com o espectrômetro TXRF foram cruzados com os resultados obtidos pelo ICP OES Thermo Scientific<sup>TM</sup> iCAP<sup>TM</sup> 7400 (Thermo Scientific, China) com configuração dual view e detector multicanal de matriz CCD.

Uma balança analítica (Mettler Toledo, Suíça) foi empregada para pesagem de amostras e agitador tipo vórtex (Scientific Industries, EUA) para homogeneizar as amostras. Uma pipeta eletrônica (Rainin / Mettler Toledo, USA) foi empregada para transferir a alíquota da amostra para o disco de quartzo. Uma estufa de secagem (Ethik Technology, Brasil) foi empregada para secar a alíquota das amostras.

### *3.2 Reagentes e amostras*

Todas as soluções analíticas foram preparadas com água deionizada de alta pureza obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, EUA) e armazenadas em tubos de polipropileno descontaminados (Aton, EUA) e todas as amostras foram armazenadas em microtubos de 2,0 mL (Aton, EUA).

Soluções padrão contendo 1000 mg L<sup>-1</sup>, produzidas por laboratórios com ISO 17025, acreditação ISO Guide 34 e rastreabilidade NIST (Tabela I), foram adicionadas em amostras reais de água e usadas para verificar a precisão do método analítico desenvolvido. A solução padrão de gálio (Ga) de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi obtida da Inorganic Venture (Christiansburg, EUA). Uma solução de silicone em isopropanol foi obtida da SERVA Electrophoresis GmbH (Heidelberg, Alemanha).

### 3.3 Procedimento

Os discos de quartzo foram pré-tratados com 5 µL de silicone em isopropanol à temperatura ambiente e secos por 15 min em estufa a 60°C. Este procedimento foi realizado para tornar a superfície hidrofóbica e evitar a dispersão da amostra aquosa no transportador.

Para calibração interna, 20 mg de amostra foram dissolvidos em 50 µL de uma solução padrão (Ga; 10 mg/L) e completado o volume para 1000µL com água desmineralizada. Para a medição, um volume de 5 µL da amostra foi adicionado ao disco de quartzo à temperatura ambiente e seco a 60°C em estufa de secagem por 15 min. A correção de ganho foi realizada antes de iniciar a análise. As amostras foram medidas durante 600 s. A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada de acordo com o guia de preparação de amostras aquosas proposto por Riano *et al.* que recomenda um tempo de secagem de 15 min para o silicone em isopropanol e 600 s para o tempo de medição (Floor *et al.*, 2015). Os espectros foram analisados com o software Bruker Spectra Picofox versão 7.5.3.0 e os limites de detecção foram calculados pelo mesmo software. Este software usa o critério 3-sigma para calcular os limites de detecção. Como os elementos são identificados e quantificados por meio de seus picos de fluorescência, a definição dos limites de detecção é baseada em uma inspeção estatística da área do pico e do fundo espectral subjacente. Assim, presume-se que um elemento é considerado como sendo detectado se a área do pico é três vezes maior do que a estatística de contagem do fundo.

## RESULTADOS

Todos os experimentos foram realizados usando Ga como padrão interno, que é o elemento mais comum usado nas medições de TXRF e é raramente encontrado em amostras de produtos químicos estudados.

Os resultados da Tabela IV mostram que os valores obtidos pelo TXRF são concordantes com os resultados obtidos pelo ICP OES, de acordo com o teste t (95%) realizado utilizando a função estatística do Excel, e os limites de quantificação atendem os critérios estabelecidos pela legislação.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a análise direta da cal utilizando Ga 0,5mg/L como padrão interno. Os limites de concentração devem atender a especificação do produto exigida pela Sabesp.

**Tabela 1: Resultados obtidos para análise direta de amostras de cal pelo ICP OES e pelo TXRF**

Element	Sample	LCES <sup>(a)</sup> (mg/kg)	LQ <sup>(b)</sup> (mg/kg)	Results TXRF (mg/kg)	Spike (mg/kg)	TXRF (mg/kg)	REC (%)	ICP OES (mg/kg)	REC (%)
Arsênio	E – 1	10	0,9	3,7 ± 0,11	5,0	8,9 ± 0,81	102	8,2 ± 0,73	94
	E – 2			2,1 ± 0,08		6,9 ± 0,54	97	7,3 ± 0,45	103
	E – 3			4,2 ± 0,12		9,5 ± 0,43	103	9,5 ± 0,33	103
Selênio	E – 1	10	0,7	<0,7	5,0	4,6 ± 0,18	92	5,0 ± 0,13	100
	E – 2			<0,7		5,1 ± 0,23	102	4,9 ± 0,32	98
	E – 3			<0,7		4,8 ± 0,15	96	5,1 ± 0,22	98
Chumbo	E – 1	10	0,6	<0,6	5,0	5,4 ± 0,18	108	5,1 ± 0,13	102
	E – 2			<0,6		5,3 ± 0,23	106	4,5 ± 0,32	90
	E – 3			<0,6		4,6 ± 0,15	92	4,7 ± 0,22	94
Crômio	E – 1	50	0,9	<0,9	5,0	5,1 ± 0,18	102	4,8 ± 0,13	96
	E – 2			<0,9		4,7 ± 0,23	94	4,9 ± 0,32	98
	E – 3			<0,9		4,9 ± 0,15	98	5,2 ± 0,22	104
Observações:									
<sup>(a)</sup> LCES = Limite de Concentração da Especificação Sabesp									
<sup>(b)</sup> LO = Limite de Quantificação									

Os resultados da Tabela 1 mostram que os valores obtidos pelo TXRF são concordantes com os resultados obtidos pelo ICP OES, de acordo com o teste t (95%) realizado utilizando a função estatística do Excel, e os limites de quantificação atendem os critérios de especificação do produto.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a análise direta da barrilha utilizando Ga 0,5mg/L como padrão interno. Os limites de concentração devem atender a especificação do produto exigida pela Sabesp.

**Tabela 2: Resultados obtidos para análise direta de amostras de barrilha pelo ICP OES e pelo TXRF**

Element	Sample	LCES <sup>(a)</sup> (mg/kg)	LQ <sup>(b)</sup> (mg/kg)	Results TXRF (mg/kg)	Spike (mg/kg)	TXRF (mg/kg)	REC (%)	ICP OES (mg/kg)	REC (%)
Chumbo	F – 1	10	0,15	<0,15	5,0	4,8 + 0,12	96	4,9 + 0,21	98
	F – 2			<0,15		5,4 + 0,23	108	4,8 + 0,33	96
	F – 3			<0,15		5,3 + 0,17	106	5,0 + 0,11	100
Crômio	F – 1	50	0,93	<0,93	5,0	5,4 + 0,32	108	4,7 + 0,12	94
	F – 2			<0,93		4,9 + 0,13	98	4,9 + 0,24	98
	F – 3			<0,93		5,1 + 0,29	102	5,2 + 0,19	104
Observações:									
<sup>(a)</sup> LCES = Limite de Concentração da Especificação Sabesp									
<sup>(b)</sup> LQ = Limite de Quantificação									

Os resultados da Tabela 2 mostram que os valores obtidos pelo TXRF são concordantes com os resultados obtidos pelo ICP OES, de acordo com o teste t (95%) realizado utilizando a função estatística do Excel, e os limites de quantificação atendem os critérios de especificação do produto.

## CONCLUSÕES

Este estudo apresentou a viabilidade da utilização de TXRF para determinação direta multielementar em amostras de cal e barrilha. Os limites de quantificação são apropriados para todos os elementos investigados em cada matriz analisada. Além disso, a técnica mostrou boa precisão e exatidão. Considerando a simplicidade do procedimento proposto associada ao baixo custo de análise, a TXRF é recomendada para análises de rotina de alcalinizantes utilizados no tratamento de água.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15784: Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano - Efeitos a saúde – Requisitos. Rio de Janeiro, Abr. 2017.
2. BRASIL. Lei nº 9.866, de 28 de novembro de 1997. Disponível em: [http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/leis/1997\\_Lei\\_Est\\_9866.pdf](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/leis/1997_Lei_Est_9866.pdf). Acesso em: 20 jun. 2018.
3. BRASIL. Lei nº 10.520, de 17 de julho de 2002. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/2002/L10520.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2002/L10520.htm). Acesso em: 20 jun. 2018.
4. BRASIL. Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L8666cons.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8666cons.htm). Acesso em: 20 jun. 2018.
5. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº5 de 28 de setembro de 2017. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html). Acesso em: 18 jun. 2018.
6. Floor, G.H., Queralt, I., Hidalgo, M., Marguí, E., Measurement uncertainty in Total Reflection X-ray Fluorescence, Spectrochimica Acta Part B 111 (2015) 30–37
7. INMETRO DOQ-CGCRE- 008 Orientação sobre validação de métodos analíticos, revisão 05, Ago. 2016. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf) Acesso em: 20 jun. 2018.
8. NSF – National Science Foundation. NSF/ANSI 60, Drinking water treatment chemicals – Health effects. USA, 2016.
9. Riaño, S., Regadío, M., Binnemans, K., Hoogerstraete, T. V., Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions, Spectrochimica Acta Part B 124 (2016) 109–115