

I-191 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DO CLORO RESIDUAL TOTAL - DPD APLICADO EM ÁGUAS DE SUPERFÍCIE E ABASTECIMENTO

Olegario Fernandes Vieira Neto⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Especialista em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UERJ. Mestrando em Engenharia Ambiental - UERJ. Coordenador do Laboratório da Tema Tecnologia em Meio Ambiente Ltda - RJ.

Daniele Maia Bila⁽²⁾

Engenheira Química pela UFRJ. Mestre e Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Pós-Doutorada em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da UERJ. Chefe do laboratório de engenharia sanitária da faculdade de engenharia da UERJ. Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UERJ (PEAMB).

Gandhi Giordano⁽³⁾

Engenheiro Químico pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Especializado em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UERJ. Mestre em Ciência Ambiental pela UFF. Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela PUC- RJ. Professor adjunto da UERJ, no Departamento de Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da Faculdade de Engenharia. Diretor Técnico da Tecma.

Endereço⁽¹⁾: Rua São Francisco Xavier, 524 - sala 5029 Bloco F - Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Centro de Tecnologia e Ciência – Faculdade de Engenharia, Maracanã - CEP: 20550-013 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil – Tel.: (21) 23340311 - email: olegario@tecma-tecnologia.com.br

RESUMO

Os limites de muitos poluentes exigidos pelas legislações ambientais estão cada vez menores, demandando desenvolvimento de metodologias que forneçam resultados mais exatos e precisos. Sabe-se que quanto menor o limite de quantificação do método, maior é o desvio nesse nível de concentração, e é nesse momento que o conceito de incerteza tem grande relevância. Por melhor que seja o sistema de medição, por mais treinado que seja o operador e por mais controladas que sejam as condições ambientais, ainda assim, o erro de medição estará presente, em maior ou menor grau. A escolha da determinação de cloro pelo método DPD foi devido à facilidade de manuseio dos equipamentos e relativa precisão dos resultados, utilizados por muitos laboratórios acreditados com base na ISO 17025. Os testes foram realizados utilizando matrizes de água potável e água de superfície, coletada no Rio dos Macacos na Floresta da Tijuca – RJ. Sendo assim, o presente trabalho vem relatar um estudo de validação do método para determinação de cloro residual total por DPD (APHA, 2017), conforme requisitos da norma ABNT NBR ISO 17025, para a comprovação do limite de quantificação e a estimativa de incerteza de medições associada aos resultados em água de superfície e de abastecimento.

Os estudos realizados pelo método DPD estabelecem um limite de quantificação em 0,1 mg/l de cloro, satisfatório para medições em águas de abastecimento, visando atender a Portaria da Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, de 28 de Setembro de 2017, mas insuficiente para avaliar o enquadramento do limite estabelecido na Resolução Conama 357 para águas de superfície de 0,01 mg/L.

PALAVRAS-CHAVE: Cloro, Validação, Incerteza, Limite de Quantificação.

INTRODUÇÃO

A estimativa de incerteza de medição do ensaio torna-se uma tarefa complexa, pois existem várias matrizes que mudam suas características constantemente, além da possibilidade de interferências que provocam desvios nas metodologias analíticas. Os erros de indicação em sistemas de medir são inevitáveis e são causados por dois fatores: o primeiro, condições ambientais (temperatura, pressão, umidade, ruídos, poeira, flutuação de tensão de alimentação, etc.), e o segundo, pelos instrumentos de medição (erro de zero, erro de ganho, erro de paralaxe, entre outros). Por melhor que seja o sistema de medição, por mais treinado que seja o operador e por mais controladas que sejam as condições ambientais, ainda assim, o erro de medição estará presente, em maior ou menor grau.

Na área ambiental muitas decisões são pautadas em resultados analíticos que precisam ter uma qualidade assegurada. Atualmente muitos poluentes são gerados em baixas concentrações e dificilmente são detectados pelas metodologias convencionais. Os limites dos parâmetros exigidos pelas legislações ambientais estão cada vez menores, exigindo que os laboratórios desenvolvam novas metodologias e forneçam resultados analíticos mais exatos e precisos. Sabe-se que quanto menor o limite de quantificação do método, maior é o desvio nesse nível de concentração, e é nesse momento que o conceito de incerteza tem grande relevância.

A partir da década passada, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, através de suas Resoluções nº 344, 25/03/2004, nº 357 de 17/03/2005 e nº 430, de 13/05/2011 vêm exigindo que as análises físicas, químicas e biológicas em matrizes ambientais sejam realizadas em laboratórios ambientais que possuam sua competência técnica reconhecida formalmente através da acreditação concedida pelo Inmetro. Algumas Unidades Federativas vem adotando o mesmo critério para cadastramento de laboratórios em seus bancos de dados. De modo que houve um grande crescimento no número de organismos acreditados pela Cgcre – Inmetro. Em agosto de 2005 haviam 200 laboratórios acreditados, e em outubro de 2018 o número é de 1382 laboratórios, um aumento de 590%, e muitos são prestadores de serviços na área ambiental, conforme pesquisa no site do Inmetro <http://infoconsumo.gov.br/laboratorios/rble/index.asp>.

A estimativa de medição dos ensaios ainda é pouco estudada, sendo estimadas pelos laboratórios acreditados conforme a norma NBR ISO 17025:2017, por ser um requisito obrigatório há pouco mais de uma década. Sendo assim, por mais elementar que seja a medição, conhecer as fontes de incerteza e estimá-la ainda é desafiador no Brasil e necessário para confiabilidade dos resultados.

O Manual INMETRO-DOQ-CGCRE-008 – Rev05 (2016) estabelece que as características de desempenho do método devam estar claramente declaradas e incluir, quando aplicável: sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão, robustez e incerteza de medição. Por definição (INMETRO, 2016), o Limite de detecção (LDM) é a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O Limite de Quantificação refere-se à menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão. Pode ser considerado como a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais cinco, seis ou 10 desvios padrão. Algumas vezes é também denominado “Limite de Determinação”.

Um resultado duvidoso, com uma declaração de incerteza mal estimada poderá provocar grandes prejuízos econômicos e ambientais, para as empresas de consultoria prestadoras de serviço, bem como para as fontes geradoras da poluição. A sociedade é beneficiada com resultados confiáveis metrologicamente por garantir que especificações técnicas, regulamentos e normas existentes, sejam devidamente atendidos e que as autoridades legais façam uso nas suas tomadas de decisões com segurança.

Cloro Residual Total

O cloro é o agente químico mais utilizado no tratamento de água para o processo de desinfecção. Em contato com a água, o cloro gasoso se hidrolisa para formar os íons hidrogênio, cloreto e o ácido hipocloroso, que se dissocia gerando íons hidrogênio e hipoclorito. O íon hipoclorito e o ácido hipocloroso são os agentes responsáveis pela oxidação da matéria orgânica, e a as concentrações destas substâncias é conhecida como cloro residual livre, que varia de acordo com a temperatura e pH da solução.

Importante ressaltar que a dosagem de cloro na presença de matéria orgânica pode favorecer a reação de alguns compostos orgânicos, como os THM, que afetam à saúde humana. Sendo a desinfecção uma etapa obrigatória em todos os sistemas de fornecimento de água para abastecimento público, em âmbito nacional, a Portaria de Consolidação nº 5 (Brasil, 2017), estabelece limites para a dosagem do cloro na água tratada e exige a presença de cloro residual com concentração mínima de 0,2 mg/L em todo o sistema de distribuição, de modo a garantir a qualidade microbiológica da água fornecida pelas concessionárias.

A Resolução Conama nº 357 (Brasil, 2005), dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para seu enquadramento, e estabelece o limite de 0,01 mg/L de Cl_2 como padrão de qualidade de água Classe 1 – Águas Doces, sendo um grande desafio para os laboratórios medir a concentração a níveis tão baixos, face as limitações das metodologias laboratoriais e instabilidade química cloro em função do pH e temperatura.

De acordo com o APHA, AWWA, WEF (APHA, 2017), a determinação de cloro residual pode ser feita por vários métodos, dentre os quais podem ser citados: 4500-Cl (B) Iodométrico, 4500-Cl (D) Amperométrico, 4500-Cl (F) titulométrico DPD Ferroso, 4500-Cl (G) - N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) e o método 4500-Cl (H) Syringaldazina (3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benzaldazina). O método iodométrico é recomendado para a quantificação das concentrações de cloro total superior a 1,0 mg/L. O método Syringaldazina (FACTS) foi desenvolvido especificamente para o cloro livre porque não é afetado por concentrações significativas de monoclорamina, dicloroamina, nitrato, nitrito e formas oxidadas de manganês, mas é aplicável na faixa de 0,1 a 10 mg/L. O método de titulação amperométrica é considerado o método mais preciso para a determinação de cloro livre ou combinado, pois ele é pouco afetado por agentes oxidantes comuns, variações de temperatura, turbidez e cor, mas requer maior habilidade do operador para obter a melhor confiabilidade em nível de 0,01 mg/L. O método DPD colorimétrico é operacionalmente mais simples para a determinação de cloro residual livre, quando comparado a titulação amperométrica, alcança limite de detecção aproximadamente 0,01 mg/L de Cl₂. O composto (DPD) é usado como indicador. Sofre oxidação por cloro livre, resultando numa solução com uma intensidade de cor proporcional à concentração de cloro livre. A medida da concentração pode ser realizada utilizando o disco colorimétrico ou o medidor de cloro digital. O primeiro emprega a comparação visual como método de análise e o segundo, a absorção da solução resultante é medida por fotometria. Amostras que apresentam cor e turbidez podem interferir em todos os procedimentos colorimétricos, sendo necessário compensar usando uma amostra de branco (APHA; AWWA; WEF, 2017).

MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio estudado foi a determinação do cloro pelo método DPD colorimétrico devido à facilidade de manuseio dos equipamentos e relativa precisão dos resultados.

Para investigar o limite de quantificação e os fatores de influência que podem ser aplicados à estimativa de incerteza, foram realizados testes com água potável e água de superfície de modo a reproduzir condição do ensaio Branco, isento do analito. Sete replicatas independentes foram preparadas com adição de cloro em concentrações conhecidas: 0,05 mg/L; 0,1 mg/L; 0,30 mg/L; 0,50 mg/L; 1,0 mg/L; 1,19 mg/L e 2,0 mg/L, a partir do Material de Referência Certificado (MRC). Com base nos resultados foi calculada a recuperação e precisão do método aplicado nas matrizes testadas.

A água de superfície utilizada nos experimentos foi coletada na Floresta da Tijuca, no Rio dos Macacos, a montante da captação da CEDAE.

Limite de Quantificação:

O limite de quantificação foi determinado a partir de ensaios de sete (7) replicatas de branco, preparados a partir de água isenta de cloro. O limite de Quantificação (LQ) adotado corresponde ao resultado da Equação 1, conforme definida no Manual DQO-CGCRE-008:

$$LQ = \bar{X} + 10s \quad \text{Equação 1}$$

Onde \bar{X} é a média das medições de pelo menos sete replicatas dos brancos e s é o desvio padrão obtido nestas condições.

Sabendo que o limite de quantificação calculado pela equação é um número estatístico, optou-se por realizar sucessivas diluições até encontrar a menor concentração real que pode ser quantificada com confiança, através da recuperação e precisão aceitáveis. De modo que, a partir de ampolas de MRC de concentração 2,0 mg/L de Cloro residual total, foram preparadas sete (7) replicatas independentes na faixa de concentração de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mg/L de cloro residual total.

Precisão:

A Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Pode ser expressa como o desvio padrão ou coeficiente variação (CV%) ou desvio padrão relativo (DRP), utilizou-se a Equação 2 para sua determinação:

$$CV = \left(\frac{DP}{CMD} \right) \times 100$$

Equação 2

Onde:

DP = o desvio padrão;

CMD = concentração média determinada;

Exatidão:

A Exatidão pode ser definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor aceito como referência e convencionalmente verdadeiro. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica uma combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência).

A exatidão é avaliada numericamente através da tendência, definida como a diferença entre a média de repetições e um valor de referência. Utilizou-se a Equação 3 para o cálculo da (R):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Valor encontrado}}{\text{Valor verdadeiro}} \times 100$$

Equação 3

Matriz laboratorial fortificada:

É uma porção adicional de uma amostra à qual, antes do seu processamento, são adicionadas quantidades conhecidas dos analitos de interesse. É utilizada para avaliar a recuperação do método (e a sua exatidão) em uma matriz.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). As amostras foram fortificadas com concentração conhecida do padrão de 0,05 mg/L; 0,1 mg/L; 0,30 mg/L; 0,50 mg/L; 1,0 mg/L; 1,19 mg/L e 2,0 mg/L de Cl_2 .

A recuperação é calculada segundo a Equação 4:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100$$

Equação 4

Sendo:

C_1 = concentração do analito na amostra fortificada,

C_2 = concentração do analito na amostra,

C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Fotômetro:

Foram realizadas medições de cloro livre e total por DPD colorimetria utilizando o método 4500 Cl – (G), utilizando dois fotômetros, modelo Pocket Colorimeter II – HACH.

O tempo de reação química entre o reagente DPD e o cloro total foi de 2 minutos de agitação e leitura no equipamento dever ser realizada entre 3 à 8 minutos após a adição do reagente DPD. Adotou-se sistematicamente o tempo de 5 minutos para todas as medições.

Fontes de Incerteza

Para efeitos de simplificação dos cálculos da estimativa de incerteza devido a dilatação volumétrica foi desprezado o valor do coeficiente de dilatação do vidro ($9,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), visto que é muito inferior ao da água ($2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). As incertezas (U) e o fator de abrangência (k) são obtidos nos certificados de calibração.

Para o cálculo dos erros relacionados a leitura do menisco das vidrarias adotar a variação de altura (h) igual a 0,05 cm. Atentar para $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$.

O fator de abrangência k é calculado de acordo com o PG.5.04D.

Incerteza tipo A - Repetitividade para faixas de concentrações

- Incerteza Padrão relativa = $u_{TA} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Onde: s é do desvio padrão de, pelo menos, 7 replicatas de uma determinada concentração e n é igual ao número de replicatas.

Diluição da amostra

- uPV – Incerteza padrão da pipeta volumétrica utilizada na diluição da amostra**

valor (x) = Volume calibrado da pipeta volumétrica

$$u_{PV} = \text{Incerteza da pipeta volumétrica} = \frac{u_{PV}}{x}$$

$$u_{Ei} = \text{Incerteza do erro de indicação da pipeta} = \frac{\text{Erro}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{REP} = \text{Incerteza da repetitividade da pipeta} = \text{Desvio padrão de 10 pesagens}$$

$$u_{DV} = \text{Incerteza devido a dilatação volumétrica} = \frac{\sqrt{V \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{EM} = \text{Incerteza do erro na leitura do menisco} = \frac{n \times (D/2)^2 \times \Delta h}{\sqrt{6}}$$

$$u_x = \text{Incerteza Padrão} = \sqrt{u_{PV}^2 + u_{Ei}^2 + u_{REP}^2 + u_{EM}^2 + u_{DV}^2}$$

$$u_{PV} = \text{Incerteza Padrão Relativa} = \frac{u_x}{\text{valor (x)}}$$

- uBV – Incerteza padrão do balão volumétrico utilizado na diluição da amostra**

valor (x) = Volume calibrado do balão volumétrico

$$u_{BV} = \text{Incerteza do balão volumétrico} = \frac{u_{BV}}{x}$$

$$u_{REP} = \text{Incerteza da repetitividade da pipeta} = \text{Desvio padrão de 10 pesagens}$$

$$u_{Ei} = \text{Incerteza do erro de indicação do balão} = \frac{\text{Erro}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{DV} = \text{Incerteza devido a dilatação volumétrica} = \frac{\sqrt{V \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{EM} = \text{Incerteza do erro na leitura do menisco} = \frac{n \times (D/2)^2 \times \Delta h}{\sqrt{6}}$$

$$u_x = \text{Incerteza Padrão} = \sqrt{u_{BV}^2 + u_{Ei}^2 + u_{REP}^2 + u_{EM}^2 + u_{DV}^2}$$

$$u_{BV} = \text{Incerteza Padrão Relativa} = \frac{u_x}{\text{valor (x)}}$$

$$\text{Incerteza da amostra diluída} = u_{DA} = \text{Conc. diluída} \times \sqrt{u_{PV}^2 + u_{BV}^2}$$

Incerteza associada aos padrões utilizados para construção da curva de calibração

Para cada padrão da curva de calibração, seguir os passos descritos a seguir:

- uPV – Incerteza padrão da pipeta volumétrica (ou macro/micro pipeta) utilizada para transferir a alíquota do padrão de referência para o balão volumétrico.**

valor (x) = Volume calibrado da pipeta volumétrica

$$u_{PV} = \text{Incerteza da pipeta volumétrica} = \frac{u_{PV}}{x}$$

$$u_{Ei} = \text{Incerteza do erro de indicação da pipeta} = \frac{\text{Erro}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{REP} = \text{Incerteza da repetitividade da pipeta} = \text{Desvio padrão de 10 pesagens}$$

$$u_{DV} = \text{Incerteza devido a dilatação volumétrica} = \frac{\sqrt{V \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{EM} = \text{Incerteza do erro na leitura do menisco} = \frac{n \times (D/2)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}}$$

$$u_x = \text{Incerteza Padrão} = \sqrt{u_{PV}^2 + u_{Ei}^2 + u_{REP}^2 + u_{EM}^2 + u_{DV}^2}$$

$$u_{BV} = \text{Incerteza Padrão Relativa} = \frac{u_x}{\text{valor}(x)}$$

- **u_{PR} – Incerteza padrão do padrão de referencia utilizado para construção da curva de calibração.**

valor (x) = Concentração do padrão de referência

$$u_{PR} = \text{Incerteza do padrão de referência} = u(x) = \frac{u_{PR}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Incerteza Padrão Relativa} = u_{PR} = \frac{u_x}{\text{valor}(x)}$$

- **u_{BV} – Incerteza padrão do balão volumétrico utilizado no preparo das soluções de trabalho para a construção da curva de calibração**

valor (x) = Volume calibrado do balão volumétrico

$$u_{BV} = \text{Incerteza do balão volumétrico} = \frac{u_{BV}}{x}$$

u_{REP} = Incerteza da repetitividade da pipeta = Desvio padrão de 10 pesagens

$$u_{Ei} = \text{Incerteza do erro de indicação do balão} = \frac{\text{Erro}}{\sqrt{6}}$$

$$u_{DV} = \text{Incerteza devido a dilatação volumétrica} = \frac{V \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}{\sqrt{3}}$$

$$u_{EM} = \text{Incerteza do erro na leitura do menisco} = \frac{n \times (D/2)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}}$$

$$u_x = \text{Incerteza Padrão} = \sqrt{u_{BV}^2 + u_{Ei}^2 + u_{REP}^2 + u_{EM}^2 + u_{DV}^2}$$

$$u_{BV} = \text{Incerteza Padrão Relativa} = \frac{u_x}{\text{valor}(x)}$$

$$\text{Incerteza do padrão de trabalho} = u_{PT} = \text{Conc. padrão} \times \sqrt{u_{PA}^2 + u_{PR}^2 + u_{BV}^2}$$

$$\text{Incerteza do padrão} = u_{Pd} = \sqrt{u_{C1}^2 + u_{C2}^2 + \dots + u_{Ci}^2}$$

$$\text{Incerteza padrão combinada relativa} (u_c) = \sqrt{u_{DA}^2 + u_{Pd}^2 + u_{CC}^2 + u_{TA}^2}$$

$$\text{Incerteza Expandida} = k \times (u_c)$$

RESULTADOS

Com base no método 4500 Cl (G) testado e na especificação do fotômetro, a concentração mínima detectável estatisticamente a partir das sete replicatas do ensaio Branco foi de 0,046 mg/L Cl₂, utilizando a Equação 1 apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das sete (7) replicatas dos ensaios branco para determinação estatística do Limite de Quantificação do ensaio Cloro pelo método 4600 (G) colorimétrico DPD

Replicatas do Branco (n = 7)	1	2	3	4	5	6	7
Resultados, mg/L de Cl ₂	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01

Onde:

Média = 0,00857 mg/L

Desvio Padrão = 0,0038 mg/L

Coefficiente de variação = 44,1%

Limite de Quantificação estatístico = 0,0464 mg/L ~0,05 mg/L

Considerando que o fotômetro realizou a medição com a melhor precisão de leitura, 0,01 mg/L, os resultados das repetições do ensaio branco estatístico correspondem a 0,05 mg/L de Cl₂.

Tabela 2: Resultados de recuperação das sete (7) replicatas das soluções de MRC (Material de Referência Certificado), reproduzindo a matriz água potável.

REPLICATAS	Concentração (mg/L Cl ₂) – Água Potável							
	0,05		1,00		1,19		2,00	
	Fotômetro A	Fotômetro B	Fotômetro A	Fotômetro B	Fotômetro A	Fotômetro B	Fotômetro A	Fotômetro B
1	0,03	0,07	0,98	1	1,3	1,32	2,07	2,12
2	0,07	0,04	0,98	1	1,27	1,32	2,08	2,12
3	0,04	0,07	0,98	1,02	1,27	1,32	2,06	2,01
4	0,05	0,05	0,77	0,98	1,25	1,32	1,98	2,01
5	0,07	0,04	0,84	1,01	1,24	1,3	1,97	2,01
6	0,07	0,03	0,75	0,98	1,22	1,32	1,98	2,05
7	0,04	0,03	0,98	1,01	1,25	1,3	1,95	2,02
Média (mg/L Cl ₂)	0,0529	0,047	0,897	1	1,257	1,314	2,013	2,049
Desvio Padrão(mg/L Cl ₂)	0,0170	0,017	0,1069	0,0153	0,0256	0,0098	0,0547	0,0508
Recuperação média, %	1,0571	94%	90%	100%	106%	110%	101%	102%
Coef. de Variação, %	32,2%	36,2%	11,9%	1,5%	2,0%	0,7%	2,7%	2,5%

Foram obtidas diferenças significativas de precisão e exatidão nas determinações de cloro residual total para as concentrações testadas, na matriz água potável (Tabela 2) com base nos resultados do coeficiente de variação e recuperação. Para a menor concentração testada, 0,05 mg/L, próximo ao limite de quantificação estatístico, o coeficiente de variação encontrado entre 32,2% e 36,2%. Conforme aumenta o valor da concentração de cloro na água potável, observa-se a redução do coeficiente de variação. No teste em questão, com as soluções de 1,00 mg/L o fotômetro B apresentou melhor desempenho que o equipamento A, alcançando 100% de exatidão e 1,5% de precisão. Para as soluções testadas com concentração de 2,00 mg/L a exatidão de 102% e 2,5% de precisão.

Uma vez estabelecido o LQ, esse foi confirmado experimentalmente por meio de análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração do LQ (0,01 e 0,05 mg/L) e concentrações maiores (0,1 mg/L; 0,3 mg/L; 0,5 mg/L e 1,0 mg/L) foram testadas com as matrizes água potável e água de superfície – Rio dos Macacos - para avaliar a precisão e recuperação, conforme valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Exatidão e precisão dos resultados do ensaio de cloro, determinado pelo método 4500 (G) – DPD colorimétrico em amostras independentes de água potável e água de rio fortificadas com MRC.

Replicatas (n = 7)	0,01 mg/L	0,05 mg/L		0,10 mg/L		0,30 mg/L		0,50 mg/L		1,0 mg/L	
	Água Reagente	Água Reagente	Rio dos Macacos	Água Reagente	Rio dos Macacos	Água Reagente	Rio dos Macacos	Água Reagente	Rio dos Macacos	Água Reagente	Rio dos Macacos
1	0,02	0,04	0,03	0,11	0,09	0,30	0,33	0,52	0,49	0,95	0,93
2	0,01	0,04	0,03	0,11	0,08	0,35	0,31	0,53	0,49	0,91	0,92
3	0,01	0,03	0,03	0,11	0,08	0,35	0,31	0,53	0,50	0,91	0,92
4	0,01	0,08	0,05	0,11	0,10	0,27	0,29	0,54	0,44	0,96	1,03
5	0,02	0,05	0,05	0,11	0,10	0,27	0,28	0,54	0,44	0,96	1,04
6	0,01	0,05	0,05	0,08	0,11	0,30	0,28	0,54	0,44	0,97	1,05
7	0,02	0,05	0,04	0,10	0,10	0,30	0,30	0,52	0,50	0,97	0,98
Média	0,01	0,05	0,04	0,10	0,09	0,31	0,30	0,53	0,47	0,95	0,98
Desvio Padrão	0,0053	0,0157	0,0100	0,0113	0,0113	0,0331	0,0183	0,0090	0,0297	0,0263	0,0587
Coef. de variação	37,4 %	32,4%	25,0%	10,9%	12,0%	10,8%	6,1%	1,7%	6,3%	2,8%	6,0%
Incerteza - Tipo A	0,0020	0,0059	0,0038	0,0043	0,0043	0,0125	0,0069	0,0034	0,0112	0,0099	0,0222

De acordo com os experimentos realizados, o limite de quantificação determinado com foi de 0,10 mg/L de Cl_2 com precisão de 10,9% em água potável e 12,0% em água de superfície (Figura 1).

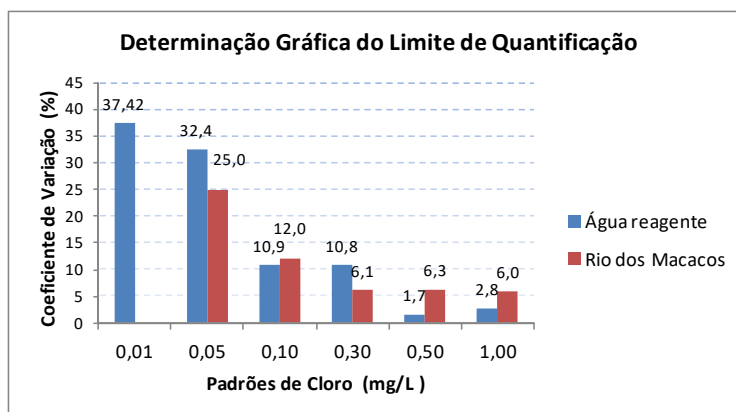


Figura 1: Determinação gráfica do limite de quantificação

Os resultados demonstram que concentrações próximas ao limite de quantificação estatístico tem alto coeficiente de variação, independente da matriz testada: água potável ou de rio. A precisão para as concentrações 0,01 mg/L, menor resolução medida pelo fotômetro, é 37,4% e para o $\text{LQ} = 0,05$ mg/L a precisão variou entre 32,4% e 25%, sendo insatisfatórios para aplicação nesta faixa de concentração. Quando a concentração testada nas matrizes elevou para 0,10 mg/L, o dobro do LQ calculado, o coeficiente de variação reduziu consideravelmente para valores aceitáveis, entre 10,9 e 12,0%, nas matrizes água potável e água de rio, respectivamente. Portanto, a partir de confirmações experimentais, o LQ (limite de quantificação) foi adotado como 0,10 mg/L para o método 4500 (G) DPD colorimétrico. Ao tentar reproduzir em laboratório o padrão 0,01 mg/L Cl_2 , devido ao grau de dificuldade de estabilização do cloro em baixas concentrações, os resultados indicam um coeficiente de variação igual a 37,4%, que correspondeu ao resultado das replicatas do ensaio Branco.

CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu concluir que, a partir dos testes realizados para o ensaio de cloro residual total, o limite de quantificação foi estabelecido em 0,10 mg/L de Cl_2 , com coeficiente de variação de 11% em padrões utilizando água reagente do laboratório e 12% utilizando a água do Rio dos Macacos à montante da captação da CEDAE, pelo método colorimétrico utilizando o reagente DPD e o medidor de cloro (fotômetro).

Embora o equipamento tenha sensibilidade a partir de 0,01 mg/L, as interferências das matrizes identificadas, tanto água reagente e água natural, livre de cloro, sobre os resultados do laboratório (água mineral apresentou resultados entre 0,00 e 0,02 mg/L de Cloro, que corresponde a faixa de dúvida do equipamento, precisão de 0,02 mg/L Cl_2 , aumentou o limite de quantificação do laboratório, 0,1 mg/L de cloro.

Conclui-se que a utilização do método DPD é pratico para uso em campo, mas não devem ser ignoradas as interferências da metodologia e ajustes necessários, bem como o erro de manuseamento. A metodologia e o fotômetro apresentaram resultados satisfatórios para quantificação de cloro em águas de abastecimento que objetiva atender a Portaria da Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, de 28 de Setembro de 2017. A metodologia é insatisfatória para avaliar o enquadramento do limite estabelecido no CONAMA 357 para águas de superfície de 0,01 mg/L de Cl_2 , exatamente o menor valor medido pelo fotômetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23 RD. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2017.
2. ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, Rio de Janeiro, 2017.
3. BRASIL. Portaria da Consolidação nº 5 - Ministério da Saúde, de 28 de setembro de 2017. Norma de qualidade da água para consumo humano.
4. EURACHEM/CITAC Guide: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, second Edition, 2000.
5. HOLLER, F; SKOONG, D ; CROUCH, S. Princípios de análise instrumental; 6ª EDIÇÃO, 2009.
6. EURACHEM/CITAC Guide CG4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. QUAM, 3rd edition, 2012.
7. Resolução Conama Nº 357, 17/03/2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005.
8. Resolução Conama Nº 430, 13/05/2011, Publicada no DOU nº 092, de 16/05/2011.
9. VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais, gerais e termos associados. INMETRO - Rio de Janeiro, 1ª Edição Luso Brasileira, 2012.
10. INMETRO DQO – CGCRE 008 – Rev05 – Agosto de 2016 - Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos.