

# Microcomputador em análises rotineiras de água e esgotos

WILSON F. JARDIM

PhD, professor do Instituto de Química da Unicamp e colaborador da Faculdade de Engenharia de Limeira.

EDSON A. ABDUL NOUR

Mestrado na área de Saneamento

MARIKO YAMAMOTO

Do Departamento de Estatística da Unicamp

Visando aumentar a precisão das análises rotineiras que utilizam a colorimetria e a potenciometria, foi desenvolvido um programa para computador que, através do método dos mínimos quadrados, calcula a curva de calibração, o coeficiente de correlação e, por interpolação, a concentração do analito na amostra em estudo.

Análises físico-químicas da água potável são efetuadas rotineiramente a fim de garantir sua qualidade para consumo humano. Dentre as inúmeras técnicas analíticas empregadas nestas análises, a espectrofotometria na região do visível (colorimetria) e a eletroanalítica (potenciometria) são as mais utilizadas. Estas duas técnicas geralmente combinam rapidez, simplicidade e baixo custo com uma precisão relativamente alta quando comparadas a outras técnicas mais sofisticadas (1).

Dentre os possíveis contaminantes inorgânicos, nitratos, nitritos, cloretos, sulfetos, ferro e cloro residual são alguns dos analitos usualmente determinados colorimetricamente. Com o constante aperfeiçoamento dos eletrodos seletivos de membrana sólida, a determinação de cianetos, sulfetos, fluoretos e mesmo de alguns metais são feitas rotineiramente, tanto na água potável como nas águas residuárias, utilizando-se a potenciometria direta ou a titulação potenciométrica.

Independentemente da escolha de qualquer uma das técnicas acima mencionadas, a concentração do analito (composto ou elemento a ser analisado) é calculada com o auxílio de uma curva de calibração, ou seja, por interpolação do resultado obtido.

Visando aumentar a precisão das análises rotineiras que utilizam estas duas técnicas analíticas, foi desenvolvido um programa para os computadores da linha Itautec I-700 Junior E, na linguagem Basic, que, através do método dos mínimos quadrados (2), calcula a equação da curva de calibração, o coeficiente de correlação e, por interpolação, a concentração do analito na amostra em estudo. O programa é auto-explicativo e visa eliminar o erro associado ao operador quando o mesmo lança mão de meios não estatísticos para o cálculo da concentração da espécie

desejada. A parte gráfica do programa fornece ao operador uma visão global da curva obtida e permite assim o descarte de qualquer dado suspeito. Finalmente, a impressão de uma tabela completa incluindo toda a faixa de trabalho da concentração é de grande valia para posteriores análises deste mesmo analito.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS E BREVE DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

Nas determinações espectrofotométricas, a absorvância de uma solução num dado comprimento de onda qualquer  $\lambda_0$ , obedece à Lei de Lambert-Beer

$$A_{\lambda_0} = \epsilon b c \quad (a)$$

onde

$A_{\lambda_0}$  = absorvância medida

$\epsilon$  = coeficiente de absorvidade molar ( $l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

$b$  = caminho óptico percorrido na solução, ou seja, o tamanho da cubeta (cm)

$c$  = concentração do analito ( $mol \cdot l^{-1}$ )

Sendo a absorvidade molar uma constante intrínseca de cada composto ou elemento, e sendo  $b$  também outra constante, a equação (a) pode ser reescrita como:

$$A_{\lambda} = z c \quad (b)$$

e lançando-se a absorvância em função da concentração, o gráfico obtido deve ser uma reta de coeficiente angular  $z$ . Convém lembrar que em soluções muito concentradas pode-se observar desvios da Lei de Lambert-Beer, e a equação (b) não é mais válida.

Nas determinações potenciométricas diretas são usados eletrodos seletivos os quais respondem à atividade, e não à concentração do íon em questão. Esta diferença é, no entanto, contornada operacionalmente utilizando-se eletrólitos inertes como ajustadores da força iônica. Assim, quando os padrões e as amostras são analisados na mesma força iônica, a concentração do analito pode ser obtida diretamente por interpolação na curva de calibração.

Os eletrodos seletivos respondem à atividade de um íon qualquer  $X$  de acordo com a equação de Nernst (3)

$$E = E^{\circ} - 2,303 RT/nF \log \{X\} \quad (c)$$

que, a 25°C, toma a forma

$$E = E^{\circ} - 59,16/n \log \{X\} \quad (d)$$

sendo

$E$  = o potencial medido contra um eletrodo de referência (mV)

$E^{\circ}$  = constante relacionada com o potencial padrão do eletrodo (mV)

$n$  = número de elétrons envolvidos na oxi-redução do íon.

$\{X\}$  = atividade (ou concentração) do íon.

Tendo em vista que os termos  $E^0$  e  $n$  são constantes, a equação (d) pode ser reescrita como:

$$E = a + b \log \{X\} \quad (e)$$

e o gráfico do potencial medido lançado em função do logaritmo da concentração ( $-pX$ ) deve ser uma reta de coeficiente angular igual à constante  $b$ . Para casos de íons no estado de oxidação 1 (fluoreto, por exemplo) este valor deve estar próximo de 60 mV, enquanto que para íons no estado de oxidação 2 (cálcio, por exemplo), este valor deve estar em torno de 30 mV.

São estes os fundamentos teóricos os quais o programa utiliza para lidar com ambos os tipos de determinações, ou seja, colorimétricas e potenciométricas. O diagrama de blocos encontra-se na figura 1. O mesmo foi dividido, por razões de clareza, em onze (XI) fases, as quais serão brevemente discutidas.

### Fase I: Apresentação do Programa

Informa-se ao usuário o método de interpolação utilizado (mínimos quadrados) e a opção de se imprimir ou não uma tabela.

### Fase II: Escolha da Curva Desejada

A escolha é feita introduzindo os números:  $\phi$ , para as curvas do tipo  $y = a + bx$ , e 1 para as do tipo  $y = a + b \cdot \log x$ .

### Fase III: Escolha das Unidades

O programa lança a absorbância (Abs) ou o potencial (mV) em função da unidade de concentração escolhida: ppm (partes por milhão) ou moles.  $l^{-1}$ .

### Fase IV: Fornecimento de Dados

Aqui os dados são introduzidos na seqüência:

- número de dados
- o valor de  $x$  (concentração) e  $y$  (Abs. ou mV) de cada dado ponto.

O cálculo é iniciado quando o último dado é introduzido, sendo fornecido logo em seguida os limites dos eixos das Abscissas e das Ordenadas, respectivamente. Nota-se que quando se opta pela equação logarítmica os dados de concentração são introduzidos normalmente, sem a necessidade de convertê-los ao seu logaritmo.

### Fase V: Apresentação dos Resultados

Após a regressão ter sido efetuada, é utilizado o comando **TURTLE** para se plotar os dados introduzidos na tela, aparecendo logo abaixo a equação obtida, com as devidas unidades de  $X$  e  $Y$ , bem como o grau de correlação. Torna-se possível avaliar, através do grau de correlação, a performance do método. Dados duvidosos podem ser assim eliminados da curva de calibração. Para isto basta digitar "N" para o comando "DESEJA IMPRIMIR A TABELA DE DADOS (S,N)" e "S" para o comando seguinte: "MAIS DADOS (S,N)".

### Fase VI: Impressão da Tabela

Após a análise da equação da curva e do grau de correlação, opta-se agora pela impressão ou não da tabela de dados, digitando no comando: "DESEJA IMPRIMIR A TABELA DE DADOS (S,N)", as letras "S", impressão da tabela, ou "N", fazendo com que o programa vá diretamente para a Fase XI: "MAIS DADOS".

### Fase VII: Introdução dos Dados Relativos a:

- incremento de  $Y$
- valores inicial e final de  $X$

O valor do incremento de  $Y$  que aqui é introduzido, deve ser tal que não produza uma tabela de dados com tamanho superior a uma folha do formulário contínuo. Contudo, se isto ocorrer, aparecerá no vídeo um aviso de alerta: "NÚMERO DE ELEMENTOS PRODUZIDOS EXCEDE A UMA FOLHA DE FORMULÁRIO CONTÍNUO — AUMENTE O VALOR DO INCREMENTO DE  $Y$ ".

Os valores limitantes de  $X$  não devem ultrapassar o intervalo no qual a curva de calibração foi obtida. Se houver interesse, esta tabela pode ser dividida em partes, pormenorizando uma faixa estreita da curva de calibração.

### Fase VIII: Obtenção da Tabela

Aqui o programa inicia a seqüência das fases IX, X e XI.

### Fase IX: Preenchimento do Cabeçalho

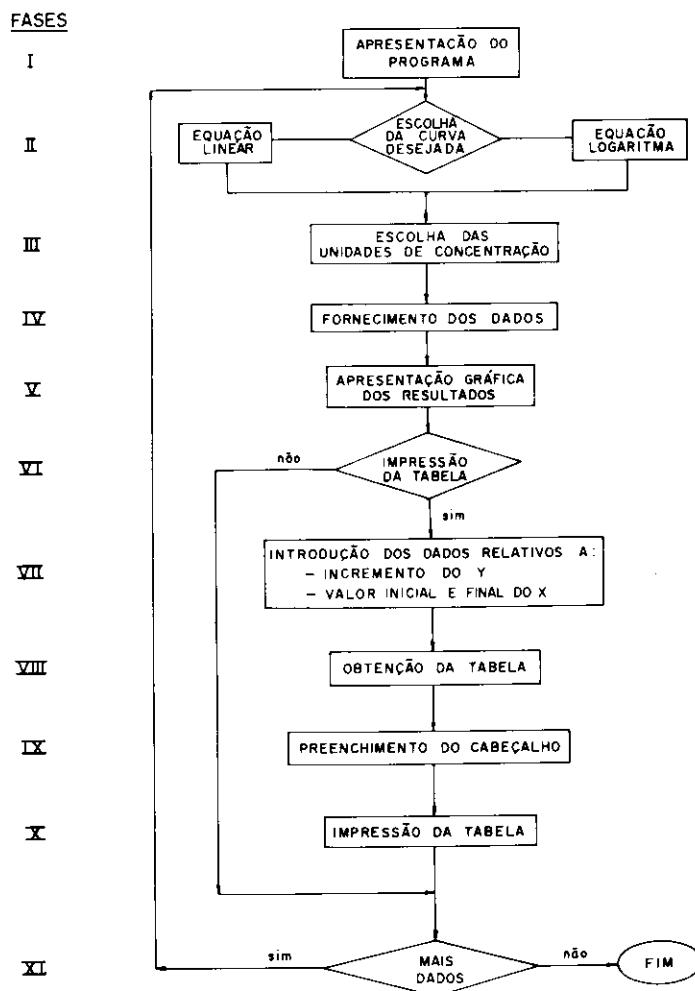
O cabeçalho caracteriza a análise trazendo informações importantes tais como:

- Curva padrão do referido composto
- Data da obtenção dos dados
- Símbolo ou fórmula do composto

### Fase X: Impressão da Tabela

A tabela é impressa com 17 caracteres por polegada de densidade de impressão. Um exemplo de tabela obtida é mostrado nas tabelas 1 e 2.

TABELA 1



**TABELA 2.A.**  
**Valores da absorvância (Abs) com a concentração de ferro.**

CURVA PADRÃO DE FERRO --- DIA 23/05/88  
INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO 0,00 - 1,11 ppm  
EQUAÇÃO DA CURVA  $\text{Abs} = 0,085 \times \text{concentração de ferro}$   
UNICAMP  
ONDE: (Abs) --> concentração em ppm de Fe  
Abs --> leitura do espectrofotômetro  
GRAU DE CORRELAÇÃO DA CURVA = ,998681

Abs	ppm Fe	Abs	ppm Fe	Abs	ppm Fe	Abs	ppm Fe	Abs	ppm Fe
,005	,00	,009	,11	,013	,11	,017	,12	,021	,12
,009	,00	,013	,12	,017	,12	,021	,12	,025	,13
,013	,00	,017	,12	,021	,12	,025	,13	,029	,13
,017	,00	,021	,12	,025	,13	,029	,13	,033	,13
,021	,00	,025	,13	,029	,13	,033	,13	,037	,13
,025	,00	,029	,13	,033	,13	,037	,13	,041	,13
,029	,00	,033	,13	,037	,13	,041	,13	,045	,13
,033	,00	,037	,13	,041	,13	,045	,13	,049	,13
,037	,00	,041	,13	,045	,13	,049	,13	,053	,13
,041	,00	,045	,13	,049	,13	,053	,13	,057	,13
,045	,00	,049	,13	,053	,13	,057	,13	,061	,13
,049	,00	,053	,13	,057	,13	,061	,13	,065	,13
,053	,00	,057	,13	,061	,13	,065	,13	,069	,13
,057	,00	,061	,13	,065	,13	,069	,13	,073	,13
,061	,00	,065	,13	,069	,13	,073	,13	,077	,13
,065	,00	,069	,13	,073	,13	,077	,13	,081	,13
,069	,00	,073	,13	,077	,13	,081	,13	,085	,13
,073	,00	,077	,13	,081	,13	,085	,13	,089	,13
,077	,00	,081	,13	,085	,13	,089	,13	,093	,13
,081	,00	,085	,13	,089	,13	,093	,13	,097	,13
,085	,00	,089	,13	,093	,13	,097	,13	,101	,13
,089	,00	,093	,13	,097	,13	,101	,13	,105	,13
,093	,00	,097	,13	,101	,13	,105	,13	,109	,13
,097	,00	,101	,13	,105	,13	,109	,13	,113	,13

**TABELA 2.B.**  
**Valores do potencial (mV) com a concentração de sulfetos.**

CURVA PADRÃO DE SULFETO --- DIA 25/05/88  
INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO 222,20 - ,02 ppm  
EQUAÇÃO DA CURVA  $\text{log}(S^{2-}) = (\text{mV} + 295,469) / -35,5999$   
UNICAMP  
ONDE: (S<sup>2-</sup>) --> concentração em ppm de S<sup>2-</sup>  
mV --> leitura do potenciómetro  
GRAU DE CORRELAÇÃO DA CURVA = ,992831

mV	log(S <sup>2-</sup> )	ppm S <sup>2-</sup>	mV	log(S <sup>2-</sup> )	ppm S <sup>2-</sup>	mV	log(S <sup>2-</sup> )	ppm S <sup>2-</sup>	mV	log(S <sup>2-</sup> )	ppm S <sup>2-</sup>
-818,6	-2,159	222,20	-780,6	-3,175	21,65	-746,6	-4,182	2,11	-710,6	-5,193	,21
-817,6	-2,167	200,29	-781,6	-3,199	20,30	-745,6	-4,210	1,98	-709,6	-5,221	,19
-816,6	-2,215	195,24	-786,6	-3,227	19,03	-744,6	-4,238	1,85	-708,6	-5,249	,18
-815,6	-2,244	183,01	-779,6	-3,255	17,83	-743,6	-4,266	1,74	-707,6	-5,277	,17
-814,6	-2,272	171,55	-778,6	-3,283	16,72	-742,6	-4,294	1,63	-706,6	-5,305	,16
-813,6	-2,300	160,81	-777,6	-3,311	15,67	-741,6	-4,322	1,53	-705,6	-5,333	,15
-812,6	-2,328	150,73	-776,6	-3,339	14,69	-740,6	-4,350	1,43	-704,6	-5,362	,14
-811,6	-2,356	141,29	-775,6	-3,367	13,77	-739,6	-4,378	1,34	-703,6	-5,390	,13
-810,6	-2,384	132,44	-774,6	-3,395	12,91	-738,6	-4,406	1,26	-702,6	-5,418	,12
-809,6	-2,412	124,15	-773,6	-3,423	12,10	-737,6	-4,435	1,18	-701,6	-5,446	,11
-808,6	-2,440	116,37	-772,6	-3,451	11,34	-736,6	-4,463	1,11	-700,6	-5,474	,11
-807,6	-2,468	109,08	-771,6	-3,479	10,63	-735,6	-4,491	1,04	-699,6	-5,502	,10
-806,6	-2,496	102,25	-770,6	-3,506	9,96	-734,6	-4,519	,97	-698,6	-5,530	,09
-805,6	-2,524	95,85	-769,6	-3,536	9,34	-733,6	-4,547	,91	-697,6	-5,558	,09
-804,6	-2,552	89,84	-768,6	-3,564	8,75	-732,6	-4,575	,85	-696,6	-5,586	,08
-803,6	-2,581	84,22	-767,6	-3,592	8,21	-731,6	-4,603	,80	-695,6	-5,614	,08
-802,6	-2,609	78,94	-766,6	-3,620	7,69	-730,6	-4,631	,75	-694,6	-5,642	,07
-801,6	-2,637	74,00	-765,6	-3,648	7,21	-729,6	-4,659	,70	-693,6	-5,671	,07
-800,6	-2,665	69,36	-764,6	-3,676	6,76	-728,6	-4,687	,66	-692,6	-5,699	,06
-799,6	-2,693	65,02	-763,6	-3,704	6,34	-727,6	-4,715	,62	-691,6	-5,727	,06
-798,6	-2,721	60,95	-762,6	-3,732	5,94	-726,6	-4,744	,58	-690,6	-5,755	,05
-797,6	-2,749	57,13	-761,6	-3,760	5,57	-725,6	-4,772	,54	-689,6	-5,783	,05
-796,6	-2,777	53,54	-760,6	-3,788	5,22	-724,6	-4,800	,51	-688,6	-5,811	,05
-795,6	-2,805	50,20	-759,6	-3,817	4,89	-723,6	-4,828	,48	-687,6	-5,839	,05
-794,6	-2,833	47,05	-758,6	-3,845	4,59	-722,6	-4,856	,45	-686,6	-5,867	,04
-793,6	-2,862	44,11	-757,6	-3,873	4,30	-721,6	-4,884	,42	-685,6	-5,895	,04
-792,6	-2,890	41,34	-756,6	-3,901	4,03	-720,6	-4,912	,39	-684,6	-5,923	,04
-791,6	-2,918	38,75	-755,6	-3,929	3,78	-719,6	-4,940	,37	-683,6	-5,951	,03
-790,6	-2,946	36,33	-754,6	-3,957	3,54	-718,6	-4,968	,34	-682,6	-5,979	,03
-789,6	-2,974	34,05	-753,6	-3,985	3,32	-717,6	-4,996	,32	-681,6	-6,008	,03
-788,6	-3,002	31,92	-752,6	-4,013	3,11	-716,6	-5,024	,30	-680,6	-6,036	,03
-787,6	-3,030	29,92	-751,6	-4,041	2,92	-715,6	-5,053	,28	-679,6	-6,064	,03
-786,6	-3,058	28,05	-750,6	-4,069	2,73	-714,6	-5,081	,27	-678,6	-6,092	,03
-785,6	-3,086	26,29	-749,6	-4,097	2,56	-713,6	-5,109	,25	-677,6	-6,120	,02
-784,6	-3,114	24,64	-748,6	-4,126	2,40	-712,6	-5,137	,23	-676,6	-6,148	,02
-783,6	-3,142	23,10	-747,6	-4,154	2,25	-711,6	-5,165	,22	-675,6	-6,176	,02

**Fase XI: "MAIS DADOS"**

Se houver o desejo da introdução de mais dados ou outro tipo de curva, o programa apresenta a opção da introdução de uma nova série de dados, bastando digitar "S" no comando: "MAIS DADOS (S,N)". Digitando "N" o programa encerra a sua execução.

**CONCLUSÃO**

Este programa já vem sendo testado no Laboratório de Saneamento da Pós-Graduação em Engenharia Sanitária da Faculdade de Engenharia de Limeira (Unicamp) em análises rotineiras de sulfetos, cloratos, nitratos e ferro. A implementação do mesmo tem poupado o incerto e demorado trabalho da con-

fecção dos gráficos das curvas de calibração, além de possibilitar o armazenamento dos dados na forma de disquete.

Embora desenvolvido para as máquinas Itautec, a linguagem Basic permite que o mesmo seja facilmente adaptável para outras máquinas. Uma cópia do programa pode ser obtida contactando-se um dos autores. Este programa não poderá, no entanto, ser utilizado para fins comerciais.

**REFERENCIAS**

- 1 — *Principles of Instrumental Analysis*. D.A. Skoog, 3.ª edição, Saunders College Publishing, Filadélfia, 1985.
- 2 — *Statistics for Analytical Chemistry*. J.C. Miller e J.N. Miller. Ellis Horwood Ltda. Inglaterra, 1984.
- 3 — *Selective Ion Sensitive Electrodes*. G.J. Moody e J.D.R. Thomas. Merrow Technical Library. Inglaterra, 1971.