

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS TURBIDIMÉTRICOS E NEFELOMÉTRICOS PARA ANÁLISE DE TURBIDEZ EM ÁGUA

Andreza Oliveira Araújo¹

¹Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) – São Paulo - SP.

Palavras-Chave: validação analítica, espectrofotometria, qualidade da água.

Introdução

A turbidez pode ser definida como a redução da transparência da água. É uma medida usada frequentemente para indicar a presença de sólidos suspensos e o seu princípio de medição se dá pelo efeito de dispersão da luz causada por estas partículas.

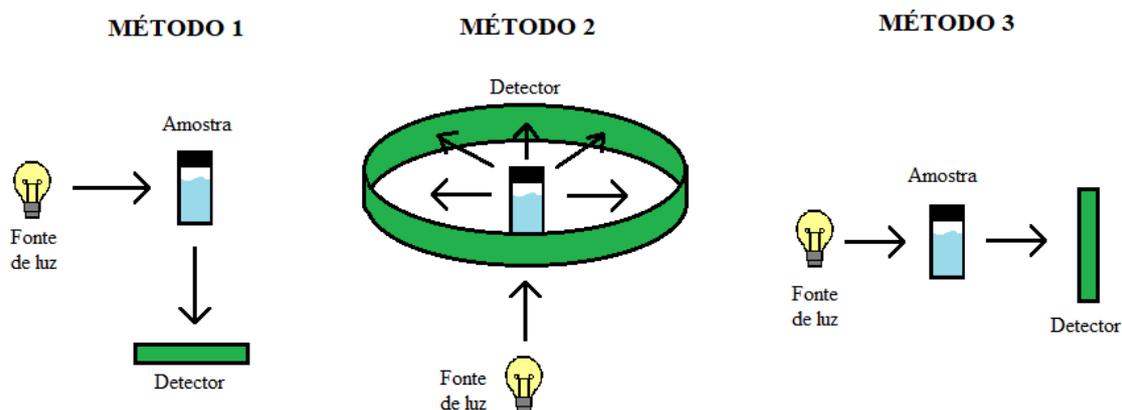
As principais fontes para turbidez são as argilas, areias, materiais orgânicos e fitoplânctons. A alta turbidez pode impactar sistemas aquáticos devido a diminuição da penetração dos raios solares na água, causando interferência nos processos fotossintéticos e na quantidade de oxigênio dissolvido (CHAGAS, S. D). Na água tratada é importante que a turbidez da água seja baixa, pois, a presença de materiais em suspensão possibilita que micro-organismos patogênicos presentes não entrem em contato com a substância desinfectante, comprometendo a efetividade da desinfecção (KOWATA et al). A Portaria GM/MS 888/21 estabelece um limite de até 5,0 unidades de turbidez (uT) em toda a extensão do sistema de distribuição ou pontos de consumo de água.

Há diversos aparelhos com metodologias diferentes disponíveis no mercado para análise de turbidez. Este estudo tem por objetivo analisar três tipos de medidores de turbidez e comparar seu desempenho em relação a exatidão e precisão dos resultados.

Material e Métodos

Para este estudo foram utilizados três medidores de turbidez com metodologias distintas para medição da dispersão da luz, conforme apresentado na figura 1 a seguir.

Figura 1: Representação dos princípios de medição para cada método



Método 1: nefelométrico com medição a 90° com detector único da luz defletida. Esse método é considerado como de referência para medição de turbidez e a maioria dos turbidímetros utilizam esse princípio. Conforme ilustrado na figura 1, a luz emitida por uma lâmpada passa por uma amostra e é defletida pelas partículas em suspensão. Um detector posicionado a um ângulo de 90° em relação ao feixe capta essa luz e quantifica a turbidez da amostra. A unidade de medida nestes aparelhos é NTU, que significa Unidade de Turbidez Nefelométrica.

Método 2: similar ao método 1, este turbidímetro mede a luz defletida pela amostra a um ângulo de 90° e, portanto, também se classifica como um método nefelométrico e a unidade de medida é NTU. A diferença é o que o detector da luz defletida é um arco posicionado ao redor da amostra, conforme ilustrado na figura 1. Desta forma, a turbidez é obtida através de pontos de incidência da luz defletida 360° ao redor da amostra.

Método 3: A quantificação da turbidez é feita através da medição da diminuição da luz transmitida através da amostra em um ângulo de 180° em relação a luz incidente, conforme ilustrado na figura 1. Este método é chamado de turbidimetria e para realização dos ensaios foi utilizado um espectrofotômetro. Uma curva de calibração foi construída no comprimento de onda de 860 nm com cinco soluções de diferentes concentrações de formazina (0,695 NTU; 4,30 NTU; 20,7 NTU; 40,8 NTU e 79,7 NTU). A unidade de medida mais apropriada a este método é a FTU, que significa Unidades de Turbidez de Formazina.

Os três instrumentos foram calibrados com soluções de formazina. As unidades NTU e FTU são ambas baseadas em calibrações usado este tipo de padrão, portanto, quando é realizada uma leitura do padrão de formazina em qualquer um dos instrumentos o valor medido é similar em qualquer uma das unidades de medida (NTU ou FNU). Desta forma, considerou-se que a turbidez medida entre os três métodos é comparável e adotou-se como unidade padrão o NTU.

Sete amostras foram preparadas para avaliação dos métodos: água de torneira, soluções de Celite® nas concentrações de 5, 50 e 100 mg/L e soluções de formazina nas concentrações 1, 20 e 40 NTU. A água da torneira foi utilizada para representar amostras de baixa turbidez e porque é uma das amostras mais comumente analisadas em ensaios de turbidez. O Celite® é um material feito de terra de diatomáceas e consiste em sílica amorfa de esqueletos fossilizados de diatomáceas, este material é recomendado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* como um padrão de trabalho em ensaios de sólidos suspensos e foi escolhido para representar partículas amorfas suspensas em água. O polímero de formazina em água é uma solução estável e é a mais utilizada como padrão de referência de turbidez devido à reprodutibilidade da dispersão da luz. As soluções de formazina foram preparadas a partir de um padrão primário de formazina de 4000 NTU.

Todas as amostras foram submetidas a sete leituras em cada um dos instrumentos e para análise de desempenho de cada método foram considerados medidas estatísticas de média, desvio-padrão, variância, coeficiente de variação e porcentagem de recuperação de padrão.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os dados obtidos para amostras de formazina nas concentrações de 1, 20 e 40 NTU.

Tabela 1 – Resultados das leituras em amostras de formazina

Amostra	Método	Resultados (NTU)								Desvio padrão	CV (%)	Rec (%)
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Média			
Formazina 1 NTU	M1	1,14	1,09	1,07	1,07	1,11	1,07	1,08	1,09	0,026	2,43	109,0
	M2	1,13*	1,06	1,06	1,05	1,05	1,05	1,06	1,06**	0,005**	0,52**	105,5**
	M3	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Formazina 20 NTU	M1	20,9	21,0	20,8	20,9	20,9	21,0	20,9	20,9	0,069	0,33	104,6
	M2	20,9	20,8	20,8	20,9	20,8	20,9	20,8	20,8	0,053	0,26	104,2
	M3	14,3	16,4	16,3	12,8	17,0	16,1	17,4	15,8	1,630	10,34	78,8
Formazina 40 NTU	M1	41,7	41,9	42,0	42,0	42,3	42,2	42,2	42,0	0,207	0,49	105,1
	M2	41,2	41,3	41,3	41,5	41,5	41,4	41,6	41,4	0,141	0,34	103,5
	M3	33,1	32,9	36,3	35,2	32,0	35,	35,8	34,3	1,645	4,79	85,8

*Considerado outlier. **Valores desconsiderando outliers.

Os métodos 1 e 2 apresentaram baixo coeficiente de variação nas três concentrações analisadas, o que denota uma variação muito pequena entre os resultados de cada conjunto de dados. O método 3 apresentou coeficientes de variação maiores e não foi capaz de detectar uma concentração tão baixa quanto 1 NTU, apresentando todas as leituras como iguais a zero. Desta forma, fica claro de que não é um método indicado para medidas de turbidez na faixa baixa.

As soluções de formazina entre 1 e 40 NTU são compostas de hexametileno-tetramina e sulfato de hidrazina em concentrações por volta de 10 ppm. Nessa faixa de concentração de analito recomenda-se um intervalo de aceitação para recuperação de padrão de 80-110% e um coeficiente de variação de até 7,3% (DOC-CGCRE-008, 2020; AOAC, 2016). Apenas os métodos 1 e 2 apresentaram resultados satisfatórios segundo estes critérios para as três concentrações analisadas.

As figuras 2, 3 e 4 abaixo apresentam os resultados obtidos em formato de gráfico *boxplot*. É possível notar como os resultados pouco divergiram entre os métodos 1 e 2, tanto na média dos resultados quanto na dispersão dos dados. O método 3, por outro lado, apresentou médias menores e com maior variação de resultados entre os conjuntos de leitura.

Figura 2: formazina 1 NTU

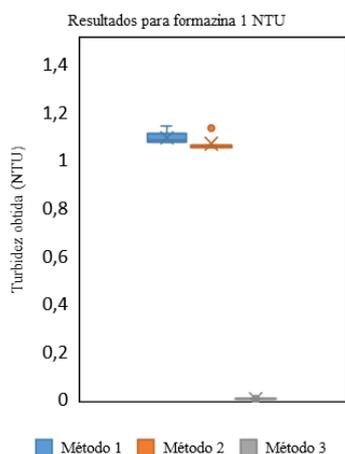


Figura 3: formazina 20 NTU

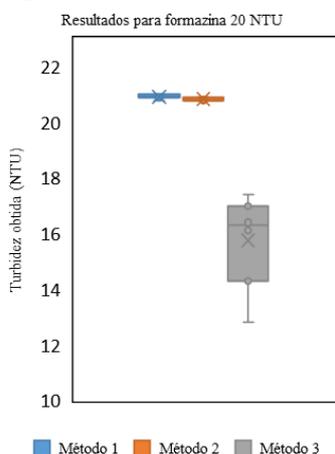
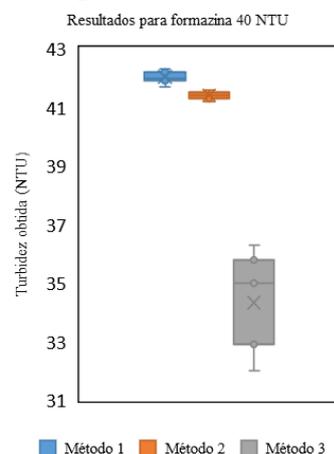


Figura 4: formazina 40 NTU



É importante ressaltar que a formazina é um material estável e com respostas reprodutíveis de turbidez. Apesar de métodos distintos apresentarem resultados semelhantes na leitura deste padrão, as leituras em amostras podem divergir significativamente, principalmente em águas com muitas partículas amorfas em suspensão. A tabela 2 abaixo apresenta os dados obtidos nas demais amostras analisadas neste estudo.

Tabela 1 – Resultados das leituras em amostras água da torneira e soluções de Celite®

Amostra	Método	Resultados (NTU)								Desvio padrão	CV (%)
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Média		
Água torneira	M1	0,361	0,341	0,279	0,300	0,283	0,354	0,279	0,314	0,037	11,7
	M2	0,307	0,486*	0,309	0,343	0,302	0,359	0,301	0,320**	0,025**	7,7**
	M3	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
Celite® 5 mg/L	M1	2,16	2,35	2,33	2,16	2,12	2,34	2,29	2,25	0,099	4,4
	M2	2,10	2,25	2,30	2,14	2,22	2,35	2,37	2,25	0,102	4,5
	M3	1,6	2,0	2,0	1,8	1,7	1,6	1,7	1,77	0,170	9,6
Celite® 50 mg/L	M1	17,2	16,8	16,4	16,6	16,7	17,1	19,3*	16,8**	0,303**	1,8**
	M2	17,5	17,5	20,2	18,4	20,9	19,8	19,9	19,2	1,363	7,1
	M3	38,5	36,5	32,0	32,1	31,9	38,6	33,1	34,7	3,091	8,9
Celite® 100 mg/L	M1	35,4	32,9	34,3	32,5	32,2	31,2	32,4	33,0	1,411	4,3
	M2	33,8	36,4	36,5	34,3	34,4	35,0	34,0	34,9	1,114	3,2
	M3	73,2	74,5	72,8	74,7	69,7	69,6	70,3	72,1	2,216	3,1

*Considerado outlier. **Valores desconsiderando outliers.

Conforme o esperado, o coeficiente de variação para amostras não estáveis como a formazina são significativamente maiores. Isso significa que os resultados variaram muito mais dentro do conjunto de dados de cada método.

Para a amostra de água da torneira não foi possível obter resultados do método 3, pois o equipamento não é adequado para medidas de turbidez na faixa baixa e apresentou todas as leituras como iguais a zero. Os métodos 1 e 2 apresentaram coeficiente de variação menor que 7,3% em todas as soluções de Celite®, mas não atenderam a este critério de repetibilidade na amostra de água da torneira. Entre os métodos 1 e 2 verifica-se médias semelhantes em todas as amostras analisadas, porém é possível notar que o método 2 tende a quantificar uma turbidez ligeiramente mais alta.

As figuras 5, 6 e 7 abaixo apresentam os resultados das leituras das soluções de Celite® em formato de gráfico *boxplot*. Observa-se uma maior dispersão dos dados nos três métodos quando comparado às leituras de formazina. O método 3 foi o que mais divergiu, apresentando resultados inconsistentes com os dos demais métodos, provavelmente porque o seu princípio de medição é mais suscetível a interferentes como absorção da luz em decorrência da cor da solução e das próprias partículas.

Figura 5: Celite® 5 mg/L

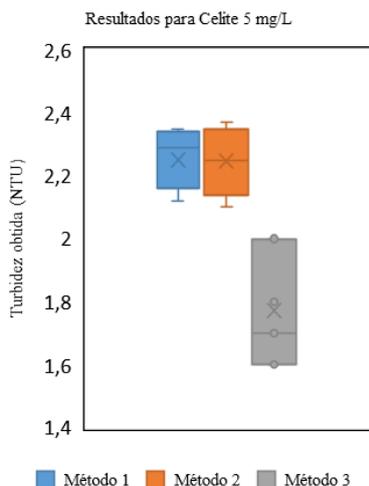


Figura 6: Celite® 50 mg/L

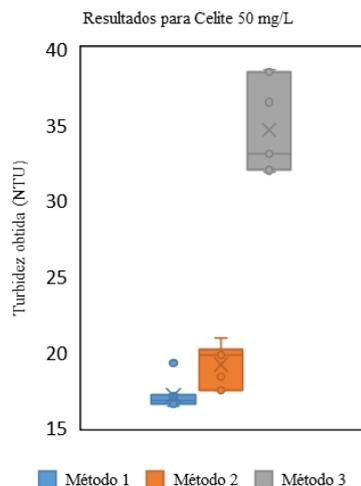
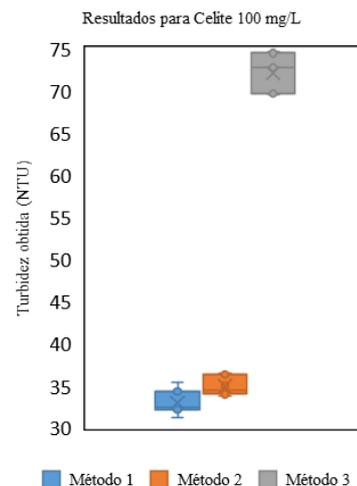


Figura 7: Celite® 100 mg/L



Conclusões

Os métodos nefelométricos 1 e 2 apresentaram resultados satisfatórios quanto à recuperação de padrão de referência e em relação ao critério de repetibilidade e ambos podem ser considerados adequados para medição de turbidez em água em termos de exatidão e precisão. O método turbidimétrico por espectrofotometria apresentou resultados insatisfatórios nos ensaios de recuperação de padrão e na avaliação da repetitividade. Desta forma, o seu uso é desaconselhado para determinação da turbidez em água.

Referências

KOWATA, E. A, RIBEIRO, J. T., TELLES, D. D. Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a Coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorção-neutralização de cargas. Revista FAPESP. São Paulo, 2021.

CHAGAS, D. S. Relação entre concentração de sólidos suspensos e turbidez da água medida com sensor de retroespalhamento óptico. Dissertação. (Dissertação e Engenharia Agrícola) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Cruz das Almas, 2015.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008 Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, rev. 09. 2020.

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. Washington, 2018. "Method 2130 turbidity".

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. Washington, 2018. "Method 2540 B. Total Solids Dried from 103 to 105 °C".

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 888 de 04 de maio de 2021. Diário Oficial da União, Publicado em: 07/05/2021