

Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Florestas
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 232

Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água

Lucilia Maria Parron
Daphne Heloisa de Freitas Muniz
Claudia Mara Pereira

Embrapa Florestas
Colombo, PR
2011

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Florestas

Estrada da Ribeira, Km 111, Guaraituba,
83411-000, Colombo, PR - Brasil

Caixa Postal: 319

Fone/Fax: (41) 3675-5600

www.cnpf.embrapa.br

sac@cnpf.embrapa.br

Comitê Local de Publicações

Presidente: Patrícia Póvoa de Mattos

Secretária-Executiva: Elisabete Marques Oaida

Membros: Álvaro Figueredo dos Santos, Antonio Aparecido
Carpanezi, Claudia Maria Branco de Freitas Maia, Dalva Luiz
de Queiroz, Guilherme Schnell e Schuhli, Luís Cláudio Maranhão
Froufe, Marilice Cordeiro Garrastazu, Sérgio Gaiad

Supervisão editorial: Patrícia Póvoa de Mattos

Revisão de texto: Mauro Marcelo Berté

Normalização bibliográfica: Francisca Rasche

Editoração eletrônica: Mauro Marcelo Berté

Ilustrações da capa: Lucília Maria Parron

1ª edição

Versão digital (2011)

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em
parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Florestas

Parron, Lucília Maria.

Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de
água [recurso eletrônico] / Lucília Maria Parron; Daphne Heloisa de Freitas
Muniz; Claudia Mara Pereira. - Dados eletrônicos. - Colombo : Embrapa
Florestas, 2011.

(Documentos / Embrapa Florestas, ISSN 1980-3958; 219)

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

<<http://www.cnpf.embrapa.br/publica/seriedoc/edicoes/doc219.pdf>>

Título da página da web (acesso em 22 ago. 2011).

1. Química da água. 2. Análise físico-química. 3. Método. 4. Água. I.
Muniz, Daphe Heloisa de Freitas. II. Pereira, Mara Claudia. III. Título. IV.
Série.

CDD 546.22(21. ed.)

© Embrapa 2011

Autoras

Lucilia Maria Parron

Bióloga, Doutora

Pesquisadora da Embrapa Florestas

lucilia@cnpf.embrapa.br

Daphne Heloisa de Freitas Muniz

Química, Especialista

Bolsista do CNPq

daphne.muniz@gmail.com

Claudia Mara Pereira

Química, Mestre

Analista da Embrapa Florestas

claudiam@cnpf.embrapa.br

Apresentação

A informação sobre a qualidade da água é essencial para a compreensão dos processos ambientais e, em particular, dos corpos hídricos com relação aos impactos antrópicos na bacia hidrográfica. Também é essencial para o planejamento da sua ocupação e para o controle dos impactos.

Esse trabalho apresenta uma descrição de métodos de amostragem e conservação da água, e de técnicas analíticas utilizadas na determinação de parâmetros físico-químicos em águas naturais ou residuais. São descritos, de forma detalhada, os parâmetros de avaliação, os métodos de amostragem, protocolos laboratoriais e, para cada parâmetro, os métodos analíticos mais utilizados na pesquisa. Mantendo um estilo acessível e didático, a publicação se destina a estudantes e profissionais que se dedicam ao estudo da química analítica de componentes inorgânicos e orgânicos da água.

Ivar Wendling

Chefe de Pesquisa e Desenvolvimento

Sumário

Introdução	9
Qualidade da água	10
Constituintes naturais da água.....	11
Padrões de qualidade de água.....	11
Parâmetros de avaliação	13
Seleção dos parâmetros de avaliação	13
pH	13
Alcalinidade total	14
Oxigênio Dissolvido (OD)	15
Condutividade elétrica (CE).....	15
Sólidos totais dissolvidos (STD)	16
Turbidez	16
Carbono Orgânico Total (COT).....	17
Demanda Biológica e Demanda Química de Oxigênio (DBO e DQO).....	18
Fósforo total (P_{total}) e fosfatos ($P-PO_4^-$).....	19
Série nitrogenada.....	20
Nitrogênio molecular (N_2)	20
Nitrogênio orgânico (N_{org})	20
Nitrato ($N-NO_3^-$)	21
Nitrito ($N-NO_2^-$)	21
Amônio ($N-NH_4^+$)	21
Nitrogênio total.....	22
Dureza total	22
Cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2})	23

Sódio (Na ⁺) e potássio (K ⁺)	23
Sulfato (SO ₄ ⁻)	24
Cloreto (Cl ⁻)	25
Fluoreto (F ⁻)	25
Ferro (Fe ⁺²) e Manganês (Mn ⁺²)	26
Contaminantes orgânicos	26
Amostragem para análises físico-químicas	28
Plano de trabalho	28
Coletores	32
Coletores de água superficial	32
Coletores de água subterrânea	33
Coletores de água de escoamento superficial	34
Coletores de precipitação atmosférica	35
Acondicionamento, filtração e preservação de amostras	37
Acondicionamento	37
Filtração	37
Preservação	39
Extração e concentração	40
Análise de dados	41
Protocolos laboratoriais	42
Considerações sobre segurança	42
Descarte de resíduos	43
Solução-padrão	44
Água utilizada nas análises	44
Balança analítica	45
Procedimentos metodológicos	45
Métodos analíticos	45
Seleção de métodos analíticos	45
Espectrofotometria UV-Visível	47
Turbidimetria	51
Volumetria	52
Potenciometria	54
Condutividade elétrica	55
Cromatografia	57
Cromatografia iônica	57
Cromatografia gasosa	61
Combustão	62

Considerações finais	63
Referências	63

Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água

Lucília Maria Parron

Daphne Heloisa de Freitas Muniz

Claudia Mara Pereira

Introdução

As caracterizações físico-químicas da água e de soluções aquosas têm como objetivo identificar e quantificar os elementos e espécies iônicas presentes nesses compostos e associar os efeitos de suas propriedades às questões ambientais, permitindo a compreensão dos processos naturais ou alterações no meio ambiente. O conhecimento das propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas, e de suas interações, permitem responder a questões como, quais e em que níveis eles podem ser adversos aos ecossistemas e à saúde humana. Os teores determinados nas amostras analisadas são comparados aos padrões conhecidos, os quais são especificados em portarias e resoluções legais, que dão subsídios aos laboratórios na expedição de seus laudos. Para que essas determinações sejam realizadas, há uma série de técnicas analíticas que são capazes de identificar os componentes presentes em determinada amostra e quantificar suas concentrações com grande sensibilidade.

Os ciclos dos principais elementos químicos (C, H, O, N, P, S) e de outros 25 sustentam a vida na terra. O movimento destes

elementos na natureza em formas orgânicas, ou em formas inorgânicas, permite a sua interação de várias maneiras. Muitas dessas interações têm consequências para processos básicos nos ecossistemas, como a produção de matéria orgânica pelas plantas e sua decomposição por microrganismos. Atividades humanas como agricultura, urbanização, industrialização e mineração alteram a interação entre os elementos.

O entendimento destas interações envolve os componentes bióticos (plantas, animais, decompositores) e abióticos (rochas, solo mineral, água, atmosfera) o que torna esses estudos interdisciplinares e congregam, principalmente, especialistas em biologia, química, geologia, engenharias, planejamento e saúde pública. O estudo em conjunto permite o entendimento do funcionamento dos ecossistemas, de seus problemas ambientais e a proposição de soluções viáveis para a resolução dos mesmos. Nesse trabalho pretendemos apresentar, de forma simples e didática, os métodos de amostragem e de análise utilizados nos estudos de água e de soluções em pesquisas ambientais. Para a realização segura dos procedimentos, faremos algumas considerações sobre protocolos de campo e protocolos laboratoriais.

Entre as diversas nomenclaturas encontradas para água, aqui vamos utilizar o termo “águas naturais” para as águas superficiais, subterrâneas, de chuva e solução do solo. O termo “águas residuais” será utilizado para águas que transportam materiais poluentes como efluentes de origem doméstica, agrícola ou industrial, esgotos sanitários ou despejos industriais. O termo “água” será usado de uma forma genérica para águas naturais e águas residuais.

Qualidade da água

A água é o líquido mais abundante do planeta e é essencial para a sobrevivência das plantas, animais e microrganismos. É insubstituível para essa função, servindo como meio de

transporte para substâncias vitais aos organismos e como ambiente para os habitantes de oceanos e lagos.

A hidrosfera ocupa 73% da superfície terrestre, mas a água também é um importante componente da atmosfera e do ambiente terrestre. Nos oceanos estão 97% da massa total de água do planeta. A água doce representa somente 3% dos recursos hídricos da Terra, embora sua importância seja, de longe, muito maior que sua contribuição quantitativa (GEO BRASIL, 2007). Três quartos da água doce são localizados nas camadas de gelo polar e geleiras sobre montanhas, com 90% na superfície do gelo continental da Antártica. A água subterrânea representa 20% da água doce e é largamente utilizada pela indústria, pela irrigação e uso doméstico. Somente 1% da água doce ocorre na forma superficial (rios, córregos e lagos). Isto representa 0,03% da água presente no globo terrestre (VANLOON; DUFFY, 2000).

Constituintes naturais da água

Há uma grande variedade de elementos e substâncias químicas dissolvidas na água e a sua fonte predominante é o intemperismo natural das rochas, resultante do fluxo de água que dissolve os minerais e transporta os íons dissolvidos para os rios e oceanos, onde, eventualmente, são incorporados aos sedimentos.

Contribuições humanas aos corpos d'água incluem íons e substâncias solúveis de atividades industriais, de mineração, despejos de esgotos e outros resíduos. Menores quantidades podem vir da precipitação de partículas atmosféricas como ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) da emissão de gases, cloreto de sódio (NaCl) dos oceanos, e concentrações mínimas de outras substâncias.

Padrões de qualidade de água

Alguns constituintes da água como cálcio, magnésio, ferro e iodo são nutrientes fundamentais na constituição dos seres vivos. Por outro lado, elementos e compostos como ferro, manganês

e sulfato podem dar um sabor desagradável à água. Sódio em combinação com cloro resultará num sabor salgado. Cálcio e magnésio em combinação com carbonato, bicarbonato e sulfato formam precipitados que interferem com certos usos da água. Flúor, nitrato e sódio são os contaminantes mais importantes em termos de efeitos negativos à saúde humana. Concentrações de flúor entre 0,6 e 0,8 mg L⁻¹ conferem proteção aos dentes das crianças, mas em níveis maiores que 1,5 mg L⁻¹ é considerado tóxico (BRASIL, 2004). Concentrações de sódio maiores que 20 mg L⁻¹ podem ser prejudiciais à saúde de hipertensos. Excesso de nitrato (> 10 mg L⁻¹) e nitrito (> 1,0 mg L⁻¹) na água pode causar metahemoglobinemia em crianças, que ocorre quando o nitrato reage com o oxigênio do sangue e reduz a capacidade da hemoglobina de transportá-lo. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os padrões de potabilidade e de aceitação para consumo humano (aparência, sabor e cheiro) definidos pela Resolução Conama nº 357/2005 (BRASIL, 2005), para as principais substâncias químicas inorgânicas.

Tabela 1. Padrão de potabilidade (em VMP¹) para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde.

Parâmetro	Unidade (mg L⁻¹)
Antimônio	0,005
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Cianeto	0,07
Chumbo	0,01
Cobre	2
Cromo	0,05
Fluoreto	1,5
Mercúrio	0,001
Nitrato (como N)	10
Nitrito (como N)	1
Selênio	0,01

¹ Valor máximo permitido. Fonte: Brasil (2005).

Tabela 2. Padrão de aceitação para consumo humano (em VMP¹) para substâncias químicas inorgânicas.

Parâmetro	Unidade
Alumínio	0,2 mg L ⁻¹
Amônia (NH ₃)	1,5 mg L ⁻¹
Cloreto	250 mg L ⁻¹
Cor aparente	15 uH
Dureza	500 mg L ⁻¹
Ferro	0,3 mg L ⁻¹
Manganês	0,1 mg L ⁻¹
pH	6,5-9,5
Sódio	200 mg L ⁻¹
Sólidos dissolvidos totais	1.000 mg L ⁻¹
Sulfato	250 mg L ⁻¹
Sulfeto de hidrogênio	0,05 mg L ⁻¹
Turbidez	5 UT
Zinco	5 mg L ⁻¹

¹ Valor máximo permitido. Fonte: Brasil (2005).

Parâmetros de avaliação

Seleção dos parâmetros de avaliação

Aqui são apresentadas definições e importância de cada um dos parâmetros mais comumente utilizados na determinação de elementos e compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas naturais e residuais. Os métodos para determinação desses parâmetros são apresentados detalhadamente no item Métodos analíticos desse trabalho.

pH

O termo pH (potencial hidrogeniônico) é uma grandeza que varia de 0 a 14 e indica a intensidade da acidez (pH < 7,0), neutralidade (pH = 7,0) ou alcalinidade (pH > 7,0) de uma solução aquosa. É uma das ferramentas mais importantes e frequentes utilizadas na análise da água. A influência direta do pH nos ecossistemas aquáticos é exercida por seus efeitos sobre a

fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto também ocorre, pois determinadas condições de pH podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados (PIVELI; KATO, 2005). Praticamente todas as fases do tratamento de água e de efluentes, processos de neutralização, precipitação, coagulação, desinfecção e controle de corrosão dependem do valor do pH, que é utilizado na determinação de alcalinidade e do CO_2 e também no equilíbrio ácido-base. As águas naturais, frequentemente, possuem pH na faixa de 4 a 9, e a maioria é ligeiramente básica, devido à presença de bicarbonatos e carbonatos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (CLESCERI et al, 1999). O método potenciométrico é o mais utilizado na determinação de pH (ver Métodos analíticos).

Alcalinidade total

A alcalinidade é a medida da capacidade que a água tem de neutralizar ácidos, isto é, a quantidade de substâncias na água que atuam como tampão (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). É a soma de todas as bases tituláveis. Esta capacidade é devido à presença de bases fortes, de bases fracas e de sais de ácidos fracos. Os compostos responsáveis pela alcalinidade total são sais que contém carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), hidróxidos (OH^-) e, secundariamente, aos íons hidróxidos, como cálcio e magnésio, silicatos, boratos, fosfatos e amônia. Os minerais com capacidade tampão mais comuns são calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e brucita (Mg(OH)_2).

A alcalinidade total em amostras de água é determinada por volumetria (ver Métodos analíticos) e expressa em mg L^{-1} de CaCO_3 . Em águas naturais, as medidas de pH e da alcalinidade têm grande importância para o estudo de produtividade biológica, pois condicionam basicamente os demais processos físico-químicos em um corpo d'água, afetando a atividade biológica dos organismos aquáticos. Em águas de abastecimento e

águas residuárias, as medidas de alcalinidade são utilizadas na interpretação e no controle de processos de tratamento.

Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) é um componente essencial para o metabolismo dos microrganismos aeróbicos presentes em águas naturais, sendo indispensável para os seres vivos, especialmente os peixes, os quais geralmente não resistem a concentrações de OD na água inferiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ (KEGLEY; ANDREWS, 1998). Em temperatura ambiente, a água em contato com o ar fica geralmente saturada com oxigênio. O OD pode ser acrescido pelo O_2 produzido pelas plantas aquáticas durante a fotossíntese. Um decréscimo no OD da água superficial pode ocorrer quando a temperatura das águas se eleva ou quando ocorre eutrofização do corpo hídrico (CLESCERI et al, 1999).

Para a determinação da concentração de OD em água, são utilizados métodos volumétricos ou potenciométricos (ver Métodos analíticos), e a escolha por um deles depende de fatores como interferentes presentes na água e/ou da precisão desejada. O método iodométrico de Winkler (e suas modificações) é um procedimento volumétrico baseado na propriedade oxidante do OD. Também existem equipamentos que fazem medida direta da concentração de OD.

Condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica se refere à capacidade que uma solução aquosa possui em conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende basicamente da presença de íons, da concentração total, mobilidade, valência, concentrações relativas e medidas de temperatura. Soluções da maior parte dos ácidos, bases e sais inorgânicos são relativamente boas condutoras. Já as moléculas de compostos orgânicos que não dissociam em solução aquosa, em sua maioria, conduzem pouca corrente elétrica. A condutividade é medida por condutímetro e é expressa em $\mu\text{S cm}^{-1}$ ou mS cm^{-1} . As aplicações práticas para a tomada da

medida da condutividade são: indicação do grau de mineralização da água e indicação rápida de variações nas concentrações de minerais dissolvidos (CLESCERI et al, 1999).

Sólidos totais dissolvidos (STD)

Sólidos totais dissolvidos (STD) é a soma de todos os constituintes químicos dissolvidos na água. Mede a concentração de substâncias iônicas e é expressa em mg L^{-1} . A principal aplicação da determinação dos STD é de qualidade estética da água potável e como um indicador agregado da presença de produtos químicos contaminantes. As fontes primárias de STD em águas receptoras são agrícolas e residenciais, de lixiviados de contaminação do solo e de fontes pontuais de descarga de poluição das águas industriais ou estações de tratamento de esgoto. As substâncias dissolvidas podem conter íons orgânicos e íons inorgânicos (como o carbonato, bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, cálcio, magnésio e sódio) que em concentrações elevadas podem ser prejudiciais à vida aquática.

Uma das formas de estimar a STD é através da conversão da medida de condutividade elétrica. Para converter a condutividade elétrica da amostra em concentração aproximada de sólidos totais dissolvidos, o valor de CE é multiplicado por um fator de conversão, que depende da composição química da STD e pode variar entre 0,54 e 0,96. A maioria dos instrumentos multiparâmetros que possuem medidor de condutividade fazem essa conversão. Uma vez que a condutividade varia com a temperatura, os instrumentos contêm circuitos que a compensam automaticamente para corrigir as leituras com um padrão de 25 °C. O limite máximo permitido de STD na água para consumo humano é de 1.000 mg L^{-1} (BRASIL, 2004).

Turbidez

A turbidez é uma expressão da propriedade óptica que faz com que a luz seja espalhada e absorvida e não transmitida em linha reta através da amostra. A turbidez na água é causada por

materiais em suspensão, tais como: argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, compostos orgânicos solúveis coloridos, plâncton e outros organismos microscópicos. A clareza de um corpo d'água natural é um dos principais determinantes da sua condição e produtividade. A turbidez também é um parâmetro que indica a qualidade estética das águas para abastecimento público (CLESCERI et al, 1999). É medida por turbidímetro e é expressa em NTU (unidade nefelométrica).

Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono da matéria orgânica presente na água pode ser quantificado diretamente como carbono orgânico total (COT) ou indiretamente como demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e cor. O COT é obtido pela oxidação do carbono, portanto, é uma medida direta da diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação em uma amostra de água. Por isso, é um bom indicador de qualidade de água. O COT pode ser dividido nas seguintes frações:

- Carbono orgânico dissolvido (COD) – fração do COT que atravessa um filtro com diâmetro de poro de $0,45 \mu\text{m}$.
- Carbono orgânico não dissolvido (COND) – também conhecido como carbono orgânico em suspensão, refere-se à fração do COT retida em um filtro de $0,45 \mu\text{m}$.
- Carbono orgânico volátil (COV) – a fração do COT extraído de uma solução aquosa por eliminação de gases sob condições específicas.
- Carbono orgânico não volátil (CONV) – a fração do COT não extraído por eliminação de gases.

Os métodos de determinação do COT mais empregados são: 1) oxidação química (demanda química de oxigênio); 2) oxidação

com luz ultravioleta; 3) combustão de amostra seca; e 4) oxidação catalítica a alta temperatura (ver “Métodos Analíticos”). Todos os métodos têm em comum o fato de que o carbono é convertido a CO_2 , e, então, medido direta ou indiretamente por procedimentos diferentes, como por exemplo, espectrofotometria do infravermelho, titulação de oxidorredução, condutividade térmica e condutometria. O carbono inorgânico é removido por acidificação e purga, ou é determinado separadamente. Alguns dos compostos de carbono listados acima podem ser submetidos a uma oxidação posterior por processos químicos ou biológicos, onde a DBO e a DQO podem ser utilizadas para caracterizar essas frações. A determinação de COT pode ser um grande aliado às determinações de DBO e DQO (ver abaixo), mas não substitui essas análises.

Demanda Biológica e Demanda Química de Oxigênio (DBO e DQO)

A demanda biológica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) são parâmetros utilizados para identificar a presença de matéria orgânica na água. Ambos indicam o consumo ou a demanda de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica presente na água, sendo a DBO definida como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação bioquímica enquanto a DQO corresponde à oxidação química. Ambos são expressos em mg L^{-1} .

A DBO é um bioensaio que indica o consumo de oxigênio por organismos vivos (principalmente bactérias) enquanto utilizam a matéria orgânica, em condições similares àquelas que ocorrem na natureza. A amostra é preparada em garrafas específicas para DBO, as quais são incubadas por 5 dias a $20\text{ }^\circ\text{C}$, na ausência da luz. A concentração de oxigênio é determinada através de técnica química ou eletro-química no início e no final do período de incubação. A diferença é utilizada para o cálculo da DBO considerando o fator de diluição (CLESCERI et al, 1999).

Causará DQO a amostra que contiver compostos orgânicos e/ou inorgânicos passíveis de oxidação por um oxidante forte, como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido (H_2SO_4), em refluxo por duas horas. Orgânicos na água são oxidados para CO_2 , e o íon dicromato ($Cr_2O_7^-$) é reduzido a Cr^{3+} , um íon com forte absorção a 585 nanômetros. O método é capaz de medir níveis de DQO entre 10 e 100 $mg L^{-1}$.

A oxidação da matéria orgânica determinada pela DQO e pela DBO difere qualitativamente e quantitativamente, então, não é possível estabelecer relações fixas entre ambos os processos. Se a amostra é constituída de compostos que são oxidados por ambos, a DQO pode substituir a DBO ou a DQO pode indicar a diluição necessária para análise da DBO. Se a amostra é caracterizada pela predominância de material oxidável quimicamente, porém não bioquimicamente, a DQO será maior que a DBO. Por outro lado, águas residuais de destilarias e refinarias têm alta DBO e baixa DQO.

Fósforo total (P_{total}) e fosfatos ($P-PO_4^-$)

O fósforo é essencial para o crescimento dos organismos, podendo ser o nutriente que limita a produtividade de um corpo d'água (PIVELI; KATO, 2005). A presença do fósforo na água pode estar relacionada a processos naturais, como dissolução de rochas, carreamento de solo, decomposição de matéria orgânica, e também a processos antropogênicos, como lançamento de esgotos, detergentes, fertilizantes e pesticidas. O fósforo pode ser encontrado na forma orgânica (matéria orgânica dissolvida e particulada na biomassa) e inorgânica (fração solúvel representada pelos sais dissolvidos de fósforo e fração insolúvel formada por minerais de difícil solubilização, como o fosfato de cálcio). A forma mais comum são os fosfatos solúveis, classificados em ortofosfatos, fosfatos orgânicos e fosfatos condensados (pirometafosfatos e outros polifosfatos).

Os ortofosfatos representados pelos radicais PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas. Os fosfatos condensados não são importantes no controle de qualidade das águas naturais, porque sofrem hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos. A principal fonte de fósforo em águas residuais são os detergentes fosfatados empregados no uso doméstico em larga escala (15,5% de P_2O_5). A descarga de fosfatos provenientes de esgoto bruto ou tratado, drenagem agrícola, ou de determinados resíduos industriais podem estimular o crescimento de micro e macro organismos aquáticos fotossintéticos em grandes quantidades, desencadeando processos de eutrofização.

Série nitrogenada

O ciclo do nitrogênio conta com a intensa participação de bactérias no processo de nitrificação, oxidação de amônio a nitrito e de nitrito a nitrato, e de denitrificação, redução de nitrato a óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio molecular. No meio aquático o nitrogênio pode ser encontrado sob diferentes formas: nitrogênio molecular, nitrogênio orgânico, nitrato, nitrito e amônio.

Nitrogênio molecular (N_2)

O nitrogênio molecular N_2 é um gás biologicamente não-utilizável pela maioria dos seres vivos. Sua transferência da atmosfera para os organismos ocorre pela atividade de microrganismos fixadores que o transformam em íon amônio.

Nitrogênio orgânico (N_{org})

Representado principalmente pela fração proteína e suas combinações, que pode estar na forma dissolvida (compostos nitrogenados orgânicos) ou particulada (biomassa de microorganismos). A análise química do nitrogênio orgânico é feita por combustão.

Nitrato (N-NO₃⁻)

O nitrato geralmente ocorre em quantidades traços em águas superficiais, mas pode atingir concentrações elevadas em algumas águas subterrâneas (até 5 mg L⁻¹). A água potável não deve ter mais do que 10 mg L⁻¹ de NO₃⁻ (BRASIL, 2005). É encontrado em esgotos domésticos em pequenas quantidades, porém em efluentes de estações de tratamento biológico nitrificante, pode ser encontrado em concentrações acima de 30 mg NO₃⁻ L⁻¹ (CLESCERI et al, 1999).

A maior parte do nitrogênio é absorvida pelas plantas na forma inorgânica, como amônio e, principalmente, nitrato. O excesso de nitrogênio acrescentado às culturas agrícolas via fertilização também pode ser fonte de contaminação de água superficial e subterrânea, resultado da perda de nitrato por lixiviação em solos. A análise química do nitrato pode ser feita por espectrometria UV-Visível ou cromatografia iônica.

Nitrito (N-NO₂⁻)

O nitrito é um estado de oxidação intermediário de nitrogênio, e ocorre tanto pela oxidação do amônio, como pela redução do nitrato. Ambos os processos (oxidação e redução) ocorrem em estações de tratamento de esgoto, em sistemas de distribuição de água e em águas naturais. Raramente o nitrito é encontrado em águas potáveis em níveis superiores a 0,1 mg L⁻¹. O valor máximo permitido de nitrito em água potável é de 1,0 mg de NO₂ (BRASIL, 2004). A análise química do nitrito pode ser feita por espectrometria UV-Visível ou cromatografia iônica (coluna catiônica).

Amônio (N-NH₄⁺)

O íon amônio (NH₄⁺), também conhecido como amônia ionizada, devido à sua carga elétrica, é um cátion formado pela protonação da amônia (NH₃) e ocorre em baixos teores em águas naturais, devido ao processo de degradação biológica da matéria orgânica. O processo pelo qual o nitrogênio molecular (N₂) é convertido em amônio é denominado fixação de nitrogênio. Concentrações mais

altas podem ser encontradas em esgotos e efluentes industriais. Altas concentrações de amônio em águas superficiais podem ser indicação de contaminação por esgoto bruto, efluentes industriais, ou afluxo de fertilizantes. Em águas muito alcalinas e com a presença de compostos amoniacais também ocorre a formação de altos níveis de NH_4^+ . A determinação do amônio pode ser feita por espectrofotometria UV-Visível (método Nessler) ou cromatografia iônica.

Nitrogênio total

O termo “nitrogênio total” (N_{total}) refere-se à combinação de íons amônio e do nitrogênio orgânico. O método Kjeldahl de determinação de N_{total} é um método desenvolvido em 1883 por Johan Kjeldahl, e que se tornou referência para determinação de nitrogênio (LABCONCO, 2005). O método consiste na digestão completa das amostras em ácido sulfúrico concentrado com catalisadores tais como sais de cobre e titânio em alta temperatura (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001). Outros aditivos podem ser introduzidos durante a digestão de maneira a aumentar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico. Misturas preparadas na forma de comprimidos são disponíveis comercialmente. Embora o termo N_{total} refira-se a combinação de nitrogênio na forma orgânica e íons amônio, somente os compostos de nitrogênio orgânico que aparecem como nitrogênio ligado organicamente no estado tri-negativo são analisados. Nitrogênio nessa forma é convertido em sais de amônio pela ação de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. O amônio é, então, determinado pelo método Nessler em espectrofotometria UV-Visível.

Dureza total

A dureza da água é a soma dos cátions bivalentes presentes na sua constituição e expressa em termos da quantidade equivalente de CaCO_3 . Os principais íons metálicos que garantem dureza à água são alcalino-terrosos, como cálcio e manganês, que quase sempre estão associados a íons sulfato

(DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Outros cátions como ferro, manganês, estrôncio, zinco e alumínio também podem conferir dureza à água. Em menor frequência, os cátions estão associados a nitritos e a cloretos. A dureza da água pode ser obtida pela soma das durezas de carbonatos (dureza temporária) e de não-carbonatos (dureza permanente). É obtida por titulometria.

Cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2})

A presença de cálcio na água resulta do contato do corpo hídrico com depósitos de calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A solubilidade dos carbonatos é controlada pelo pH e CO_2 dissolvido. O cálcio pode ser encontrado em corpos d'água em concentrações em torno de 15 mg L^{-1} e, em águas subterrâneas, em concentrações que variam de 10 a $> 100 \text{ mg L}^{-1}$.

O magnésio ocorre geralmente nos minerais magnesita (MgCO_3) e dolomita (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998), e é encontrado em águas naturais em concentrações próximas dos 4 mg L^{-1} e em águas subterrâneas em concentrações em torno de 5 mg L^{-1} . As reações de equilíbrio do carbonato para o magnésio são mais complicadas do que para o cálcio, e as condições para precipitação direta da dolomita em águas naturais não são comuns. Ca^{+2} e Mg^{+2} são os cátions que mais contribuem para a dureza total da água, seguidos de Ba^{+2} e Sr^{+2} (CLESCERI et al, 1999). A determinação de Ca^{+2} e Mg^{+2} em água, assim como a dos demais metais alcalinos terrosos, metais alcalinos e metais de transição, pode ser feita por espectrometria de emissão e de massa, ambas com plasma indutivamente acoplado ou cromatografia iônica, em coluna para cátions.

Sódio (Na^+) e potássio (K^+)

As águas naturais contêm sódio devido à sua abundância e alta solubilidade de seus sais em água, encontrados na forma iônica (Na^+). Concentrações de sódio em corpos d'água variam consideravelmente, dependendo das condições geológicas do

local e das descargas de efluentes. A concentração de sódio na água potável geralmente não ultrapassa os 20 mg L⁻¹ e o valor máximo recomendável de sódio na água para potabilidade é 200 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). Em águas superficiais, incluindo aquelas que recebem efluentes, ocorrem em concentrações abaixo de 50 mg L⁻¹, em águas subterrâneas, frequentemente, excedem esse valor.

O potássio é um elemento essencial tanto na nutrição das plantas quanto na dos humanos, e ocorre em águas subterrâneas como resultado da dissolução mineral de material vegetal em decomposição, e escoamento agrícola. Diferentemente de outros íons, como o sódio, o potássio não permanece em solução, pois é rapidamente assimilado pelas plantas, e facilmente incorporado em argilas (CLESCERI et al, 1999). Concentrações de potássio em águas superficiais variam de 1 a 3 mg L⁻¹. Águas subterrâneas apresentam valores inferiores a 10 mg L⁻¹, sendo mais frequente entre 0,5 e 5 mg L⁻¹.

Sulfato (SO₄⁻²)

O enxofre pode se apresentar de diversas formas, tais como sulfato (SO₄⁻²), sulfito (SO₃⁻²), sulfeto (S⁻²), sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de enxofre (SO²), ácido sulfúrico (H₂SO₄⁻²), enxofre molecular (S⁰) e associado a metais (como FeS). Dentre essas várias formas, o sulfato e o sulfeto de hidrogênio são as mais frequentes. As fontes de enxofre para os ambientes aquáticos são principalmente decomposição de rochas, chuvas (lavagem da atmosfera) e agricultura (através da aplicação de adubos contendo enxofre). Os sulfatos podem ser dissolvidos dos minerais gipsita (CaSO₄ 2H₂O), anidrita (CaSO₄), barita (BaSO₄) entre outros. Altas concentrações de sulfato em águas naturais são mais comuns associadas à presença desses minerais. O processo biológico envolve microrganismos com funções específicas de redução e oxidação. Em condições anaeróbias, ocorre a redução a sulfetos, como o sulfeto de hidrogênio.

Tanto no solo como na água, em condições aeróbias, ocorre a oxidação, passando da forma de enxofre elementar à sulfato. Na presença de ferro, em meio anaeróbico, forma sulfetos férricos e ferrosos, permitindo que o fósforo converta-se de insolúvel para solúvel, tornando-se mais utilizável. Gases e materiais particulados na atmosfera contendo enxofre reagem com o vapor d'água na atmosfera, transformam-se em ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4^{-2}$) diluído, e juntamente com o ácido nítrico (HNO_3^-) precipitam-se como chuva ácida. Na atmosfera, esses ácidos também reagem com outras substâncias químicas formando poluentes secundários, como o ozônio. A chuva ácida tem sido a principal causa para o aumento da concentração de enxofre em corpos d'água (CLAIR; HINDAR, 2005). As descargas diretas ou indiretas de águas residuais contendo sulfato, em corpos receptores, também podem prejudicar a qualidade das águas e interferir no ciclo natural do enxofre (SARTI et al., 2008). A análise química do sulfato, assim como a dos demais ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , HPO_4^- , CO_3^- , HCO_3^-) pode ser feita em cromatografia iônica, utilizando coluna aniônica com módulo supressor.

Cloreto (Cl^-)

O cloreto é um dos principais ânions inorgânicos presentes na água e sua concentração é maior em águas residuais do que em água bruta, pois o cloreto de sódio (NaCl) é um sal comumente usado na dieta humana e passa inalterado através do sistema digestivo (CLESCERI et al, 1999). Em águas residuais que contêm esgotos sanitários, as concentrações ultrapassam 15 mg Cl L^{-1} . (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2001).

Fluoreto (F^-)

O fluoreto pode ocorrer naturalmente em águas naturais ou pode ser adicionado em quantidades controladas nas estações de tratamento de água. Em casos raros, a concentração de fluoreto natural pode aproximar-se dos 10 mg L^{-1} , devendo essas águas

serem desfluoretadas. A determinação exata de flúor é extremamente importante devido ao crescimento da prática de fluoretação da água como uma medida preventiva de saúde pública.

Ferro (Fe^{+2}) e Manganês (Mn^{+2})

Ferro e manganês são elementos que apresentam comportamento químico muito parecido na natureza, e em virtude de afinidades geoquímicas quase sempre ocorrem juntos. As fontes de ferro são minerais escuros (máficos) portadores de Fe: magnetita, biotita, pirita, piroxênios e anfibólios. No estado ferroso (Fe^{2+}) forma compostos solúveis, principalmente hidróxidos. Em ambientes oxidantes o Fe^{2+} passa a Fe^{3+} dando origem ao hidróxido férrico, que é insolúvel e se precipita, tingindo fortemente a água. Não apresentam inconveniente à saúde nas concentrações normalmente encontradas, mas águas com altas concentrações desses metais lhe conferem coloração amarelada, acarretando sabor amargo e adstringente. Apesar de o organismo humano necessitar de até 9 mg Fe dia⁻¹, os padrões de potabilidade exigem que a água de abastecimento público não ultrapasse 0,3 mg L⁻¹. Este limite é estabelecido em função dos problemas estéticos relacionados à presença do ferro na água e do sabor que este lhe confere. Nas águas subterrâneas podem ocorrer concentrações abaixo de 0,3 mg L⁻¹.

Manganês ocorre em concentrações abaixo de 0,2 mg L⁻¹, quase sempre como óxido de manganês bivalente, que se oxida em presença do ar, dando origem a precipitados negros.

Para controle ou remoção desses metais da água são utilizados processos de aeração, sedimentação e filtração conjugados ao uso de oxidantes (DI BERNARDI; DANTAS, 2005).

Contaminantes orgânicos

Todos os compostos ou contaminantes orgânicos contêm carbono em combinação com um ou mais elementos, compreendendo o grupo dos hidrocarbonetos. Compostos

orgânicos sintéticos podem conter halogênios, por exemplo, cloro ou flúor, e metais inorgânicos. Esta categoria inclui detergentes, pesticidas, solventes industriais e produtos químicos, a maioria dos quais são tóxicos para a vida aquática. Os pesticidas aplicados na agricultura, eventualmente, são transportados para a água por vários mecanismos e seus resíduos geralmente permanecem no ambiente, devido a sua persistência e caráter apolar.

Os compostos orgânicos podem entrar na água sob incontáveis formas. Formas não-biodegradáveis incluem pesticidas halogenados, solventes aromáticos, derivados de petróleo e detergentes como alquilbenzeno sulfonado, e possuem tempo de permanência muito longo. Poluentes orgânicos biodegradáveis, como resíduos derivados de esgotos, descargas industriais e água de escoamento de agricultura, têm tempo de permanência relativamente curto, e em muitos casos, são identificados somente em amostras isoladas ou em concentrações extremamente baixas (em ppb). Contribuem para a alteração dos níveis de oxigênio dissolvido da água, assim como, fornecem nutrientes para o crescimento excessivo de organismos aquáticos. Já os efeitos da maioria dos poluentes orgânicos não-biodegradáveis sobre o balanço ecológico da água são evidentes, cobrindo uma gama de toxicidade direta para formação de espumas que podem inibir o transporte de oxigênio e carbono na interface ar-água.

A lista de compostos orgânicos presentes em amostras de água cresceu de aproximadamente 200, em 1975, para a ordem de milhões, atualmente, e está constantemente aumentando. A determinação desses compostos pode ser feita em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, cromatografia líquida por detecção do UV-Visível, ou cromatografia iônica com detecção de condutividade quando os compostos estão sob forma de íons.

Amostragem para análises físico-químicas

Plano de trabalho

O plano de trabalho de pesquisas ambientais em água e em soluções aquosas deve ser definido em função das questões a serem abordadas. O objetivo da amostragem, por exemplo, é coletar um volume pequeno o bastante para ser transportado convenientemente, manuseado em laboratório e que represente, o mais acuradamente possível, o material coletado. Na Figura 1 é apresentado um plano de trabalho que mostra a seqüência do planejamento, implementação e avaliação dos procedimentos de amostragem, análise laboratorial e análise de dados ambientais.

Na execução do planejamento, as proporções relativas ou as concentrações de todos os componentes das amostras devem corresponder àquelas dos materiais que estão sendo amostrados, e a amostra deve ser manuseada de tal forma que nenhuma mudança significativa na sua composição ocorra antes das determinações serem realizadas (MACHADO et al., 1998). No trabalho de análise ambiental, devem ser considerados elementos como topografia, fontes de contaminação e precipitação atmosférica e as coletas de amostras devem fornecer dados representativos sobre o ambiente estudado. Para uma melhor caracterização da qualidade da água, as amostras devem ser coletadas sob uma variedade de condições durante um longo período de tempo. Na maioria das vezes, o número de amostras que podem ser coletadas e analisadas é inferior ao número de amostras necessárias para caracterizar um ambiente. Quando o número de amostras necessárias é limitado pelo tempo ou custo, é utilizada a amostragem composta, onde quantidades iguais de amostras coletadas em diferentes locais são combinadas e analisadas como uma amostra simples. A utilização de replicatas também é recomendável, considerando que podem ocorrer resultados irreais das análises em função da contaminação de amostras nas etapas de coleta e preparação. A inclusão de

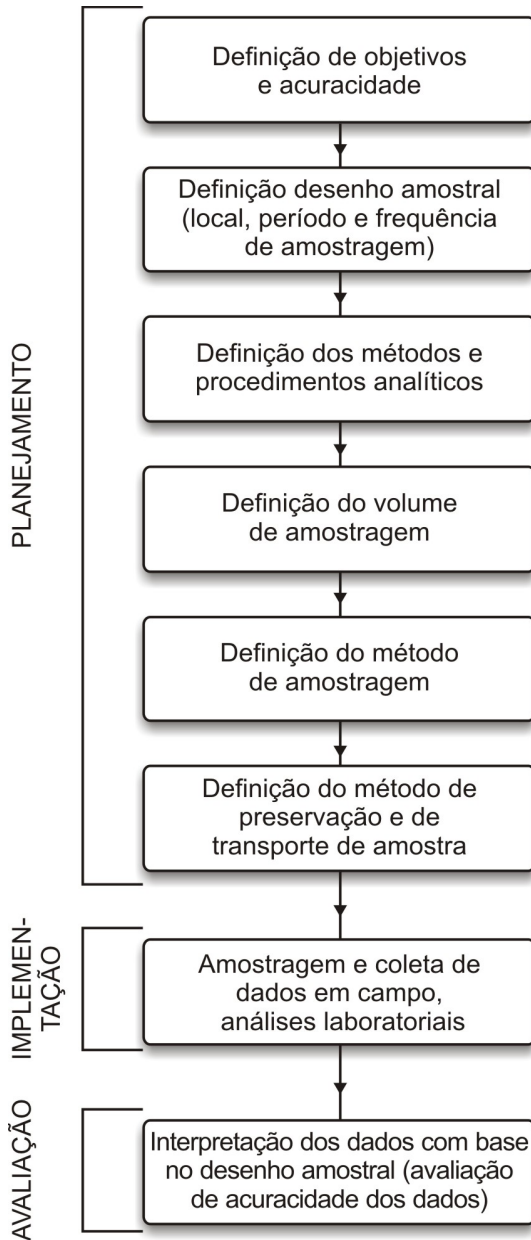


Figura 1. Considerações sobre planejamento e execução de procedimentos de amostragem, análise laboratorial, e análise de dados ambientais.

amostras controle ou “branco” (frasco contendo água deionizada) nas análises é recomendada para se ter certeza de que as amostras coletadas são realmente representativas da área de estudo. Se, por exemplo, alguns frascos de coleta não estão completamente limpos, alguma contaminação pode ser introduzida na amostra. Se reagentes ou vidrarias utilizadas nos procedimentos contêm quantidades de traço do parâmetro avaliado, essa informação aparecerá no resultado da análise.

A seguir, são listadas algumas recomendações para coleta de amostras de água:

- Antes da utilização, certificar-se de que todos os equipamentos e materiais estejam devidamente limpos e com a qualidade assegurada;
- As amostras coletadas não devem incluir partículas ou materiais estranhos coletados acidentalmente;
- As determinações de campo utilizando-se os medidores portáteis ou multiparâmetros devem ser feitas tomando-se alíquotas separadas das que serão enviadas ao laboratório, sendo que os equipamentos devem estar devidamente calibrados com as respectivas soluções padrões;
- Imediatamente após a coleta, as amostras deverão ser identificadas e acondicionadas em caixa térmica, com bolsas térmicas gel (não utilizar gelo), até a chegada ao laboratório;
- Utilizar frascos para amostragem limpos e livres de contaminantes;
- A escolha dos frascos e do volume a ser coletado deve ser feita de acordo com o conjunto de determinações a serem realizadas na amostra coletada (Tabela 3).

Tabela 3. Preservação e armazenamento de amostras de água de acordo com o tipo de análise.

Parâmetro	Tipo de frasco (*)	Volume mínimo de amostras (mL)	Acondicionamento para transporte	Preservação da amostra	Prazo para ensaio
Alcalinidade	P ou V	200	CT + BG**	refrigeração a 4° C	24 horas
Ânions	P	100	CT + BG	filtração e congelamento	90 dias
Cátions	P	100	CT + BG	filtração e congelamento	90 dias
Dureza	P ou V	200	CT + BG	adicionar 1,0 mL de HNO ₃ ou H ₂ SO ₄	60 dias
Fósforo total	P	50	CT + BG	filtração e congelamento	24 horas
Metais	P	100	CT + BG	adicionar 1,0 mL HNO ₃	180 dias
Turbidez	P	50	CT + BG	Armazenar no escuro por até 24 h sob refrigeração	24 horas

(*) P = plástico (polipropileno ou equivalente); V = vidro (borossilicato).

(**) caixa térmica + bolsa gel

Coletores

A coleta de amostras de água é uma das etapas mais importantes no monitoramento da qualidade de um corpo hídrico. A confiabilidade dos resultados e sua interpretação adequada dependem da sua correta execução. A seguir, são descritos alguns coletores.

Coletores de água superficial

Coletas de amostras de água em rios, lagos, reservatórios ou córregos, geralmente, utilizam coletores denominados garrafas de Van Dorn, confeccionadas em tubos em PVC, lacradas nas extremidades por tampas de borracha fortes e flexíveis. As amostras são coletadas interrompendo o fluxo livre de água em seu interior através do fechamento das aberturas das extremidades (Figura 2). A capacidade de armazenamento do amostrador pode variar de 1 L a 30 L (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994). O suporte de fixação dos cabos de descida permite que a garrafa seja usada na posição vertical ou horizontal. As amostras podem ser coletadas em qualquer profundidade e utilizadas para análises químicas e biológicas.

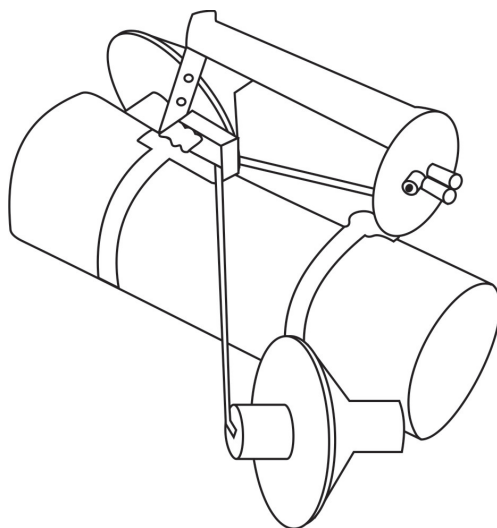


Figura 2. Esquema de uma garrafa de Van Dorn

Quando a coleta de amostras é feita diretamente de um corpo hídrico, são recomendados os seguintes procedimentos:

- Evitar a coleta de amostras em áreas estagnadas ou em locais próximos às margens;
- Remover a tampa do frasco, segurá-lo pela base, mergulhar rapidamente com a boca para baixo, de 15 cm a 30 cm abaixo da superfície da água, para evitar a introdução de contaminantes superficiais;
- Direcionar o frasco de modo que a boca fique em sentido contrário à correnteza;
- Se o corpo de água for estático, deverá ser criada uma corrente superficial, através da movimentação do frasco na direção horizontal (sempre para frente);
- Inclinar o frasco lentamente para cima, a fim de permitir a saída de ar e seu subsequente enchimento;
- Fechar o frasco e acondicioná-lo sob refrigeração.

Coletores de água subterrânea

Em poços subterrâneos de monitoramento (piezômetros), os coletores utilizados para o purgeamento e a amostragem da água são tubos plásticos denominados *bailers*. Os *bailers* podem ser descartáveis (confeccionados em polietileno) ou reutilizáveis (confeccionados em policarbonato ou aço inoxidável) e apresentam variedade de diâmetros e comprimentos. Para evitar agitação e oxigenação da amostra e da água dentro do poço, assim como o aumento de turbidez, os movimentos de introdução e retirada do *bailer* dentro do poço devem ser lentos.

Coletores de água de escoamento superficial

A quantidade e a qualidade da água de escoamento superficial podem ser monitoradas utilizando amostradores confeccionados com materiais de baixo custo. Podem ser manuais ou automatizados. Basicamente, um coletor é constituído por uma peça de plástico rígido de, aproximadamente, 3,5 m de comprimento com bordas de aproximadamente 3 cm acima do solo (Figura 3), enterrada na superfície do terreno em uma área uniforme com declividade de aproximadamente 7% (PAULA-LIMA, 1988). O local de sua instalação deve representar as condições ambientais da área total. Quando o coletor está em funcionamento, a água de escoamento superficial deve fluir para o centro do coletor, e deste para um tubo de dreno central acoplado a um balde de depósito (GRACZYK et al., 2003). Esse balde de depósito deve ser calibrado antes da sua implantação no campo, para que o volume de água possa ser determinado em cada amostragem. A água depositada nele é drenada para outro, de aproximadamente 20 L, enterrado no solo. Parte da água é desviada para outro coletor, para retirada de alíquotas para análises físico-químicas. Os coletores devem ser verificados semanalmente e, mais frequentemente, após eventos de chuvas.

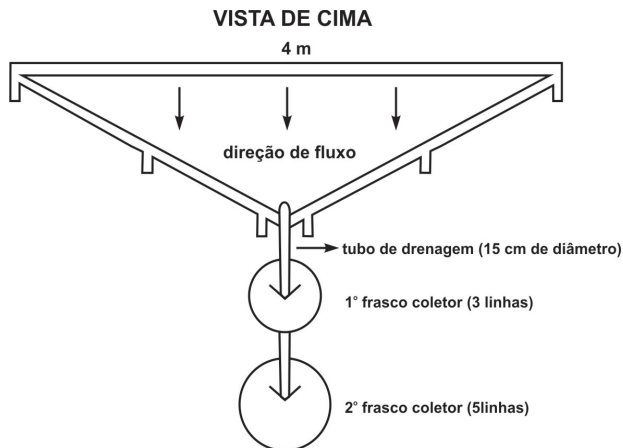


Figura 3. Esquema de funcionamento de um amostrador automatizado de água de escoamento superficial, vista de cima.

Coletores de precipitação atmosférica

A precipitação atmosférica (chuva) ou deposição atmosférica (chuva, poeira e cinzas) para análises químicas é comumente coletada por pluviômetro, equipamento coletor que consiste de um funil acoplado a garrafas de polipropileno ou de vidro (GALLOWAY; LIKENS, 1978) (Figura 4). No funil é colocado filtro de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ para retenção de sólidos. O coletor é acoplado a um poste de, no mínimo, 2 m acima do chão para evitar contaminação por poeira. A água escoava para dentro do funil e atravessa um tubo, depositando-se na primeira garrafa. Se a garrafa encher, o tubo escoava o conteúdo para uma segunda garrafa. Este procedimento previne a evapotranspiração da amostra, mantendo a concentração original de íons da precipitação. Os coletores devem ser instalados em pontos estratégicos e as amostras coletadas após um período de precipitação. Alguns modelos são capazes de se manterem fechados, abrindo apenas com as primeiras gotas de chuva.

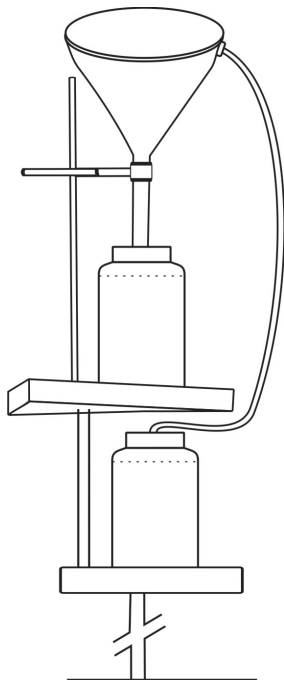


Figura 4. Esquema de funcionamento de um coletor de deposição atmosférica.

Extratores de solução do solo

Os lisímetros de sucção são tubos utilizados para extrair a solução de solo em diferentes profundidades. O monitoramento abaixo da zona radicular das plantas permite avaliar a lixiviação de nutrientes no perfil do solo. Uma bomba de sucção a vácuo é utilizada para colocar o tubo sob vácuo e permitir a coleta de amostras (Figura 5).

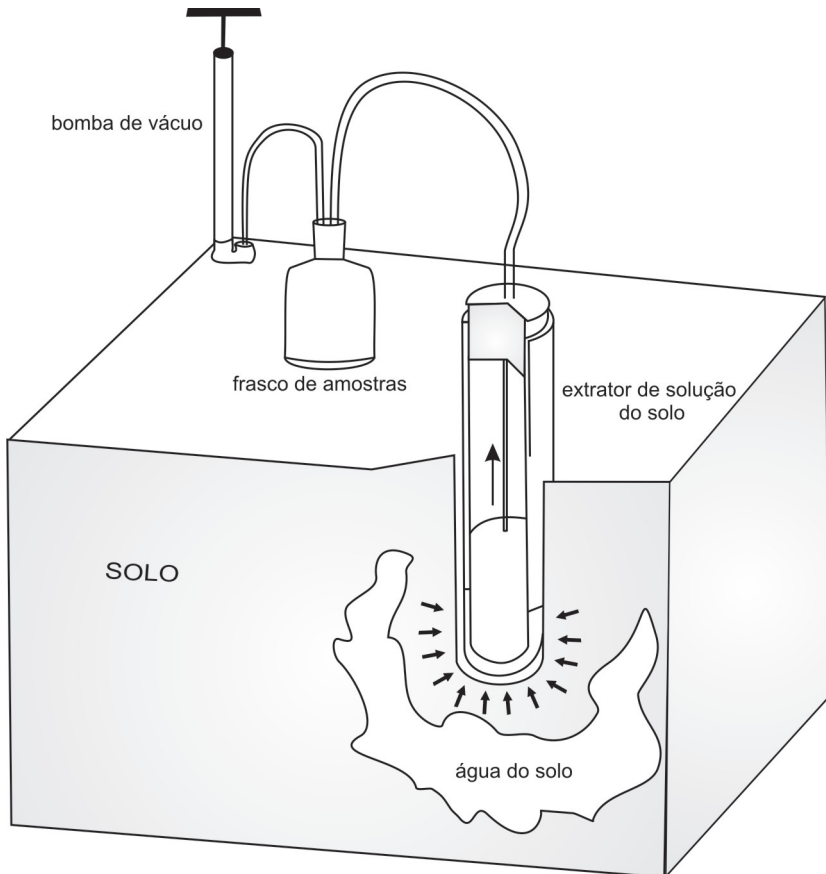


Figura 5. Esquema de funcionamento de um extrator de solução do solo (lisímetro) acoplado a bomba de vácuo.

Acondicionamento, filtração e preservação de amostras

Acondicionamento

O procedimento de acondicionamento é fundamental para garantir a manutenção das características das amostras. Os frascos de coleta devem ser resistentes, quimicamente inertes, permitirem uma perfeita vedação e serem preferencialmente de boca larga, para facilitar a coleta e sua limpeza. Os frascos mais comumente utilizados são os de vidro borossilicato (V), vidro borossilicato âmbar (VB) ou de polietileno (PE). Frascos de cor âmbar são utilizados para evitar a fotodegradação. Frascos de vidro borossilicato são recomendados quando se quer identificar contaminantes orgânicos. Para análises de íons, os frascos recomendados são os de polipropileno de alta densidade (PP), que são inertes e não apresentam contaminação por íons. Tampas rosqueáveis de polipropileno são as que apresentam melhor vedação. Para determinação de oxigênio dissolvido, os frascos do tipo DBO são os recomendados para o método de Winkler (CLESCERI et al, 1999). Os frascos devem estar rigorosamente limpos e sempre vedados. Para limpeza, utilizar detergentes específicos para lavagem de vidrarias (ex. Extran[®]), deixar de molho por 24 horas em solução de ácido nítrico a 10% (ou ácido clorídrico para análise de íons nitrogenados) e, por fim, enxaguar com água deionizada ou de osmose reversa. Para determinação de formas de fósforo, não devem ser utilizados detergentes que contenham fósforo em sua fórmula.

Filtração

Amostras e todas as fases móveis (a seguir) devem ser filtradas antes dos procedimentos analíticos. Os principais fatores que influenciam a concentração dos elementos na fração dissolvida da amostra são o tipo de filtro, o diâmetro do filtro, o método de filtração, a concentração de sedimentos suspensos, a distribuição de tamanho dos sedimentos suspensos e a concentração de colóides e o volume de água processada (HALL et al., 1996). O termo “fração dissolvida” refere-se à fração de água e seus

constituintes que passam através de um filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (CLESCERI et al, 1999). Há muitas opções de materiais para filtro. Para grandes volumes de amostras aquosas são utilizados os filtros de membranas hidrofílicas constituídas por misturas de ésteres de celulose, com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Para solventes orgânicos aquosos e solventes não aquosos e suas soluções, são utilizadas membranas de politetrafluoretileno (PTFE), também com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Para grande volume de amostras e fases móveis o sistema de filtração deve ser associado a uma bomba de vácuo (Figura 6). Quando há um pequeno número de amostras (ou soluções padrão), utilizam-se unidades de um pequeno filtro tipo seringa, cuja composição pode ser misturas de ésteres de celulose ou PTFE. Nos procedimentos de filtração a vácuo, é importante usar pinças para colocar o filtro de membrana no sistema de filtração e umedecer o filtro com água deionizada para garantir a adesão a esse sistema.

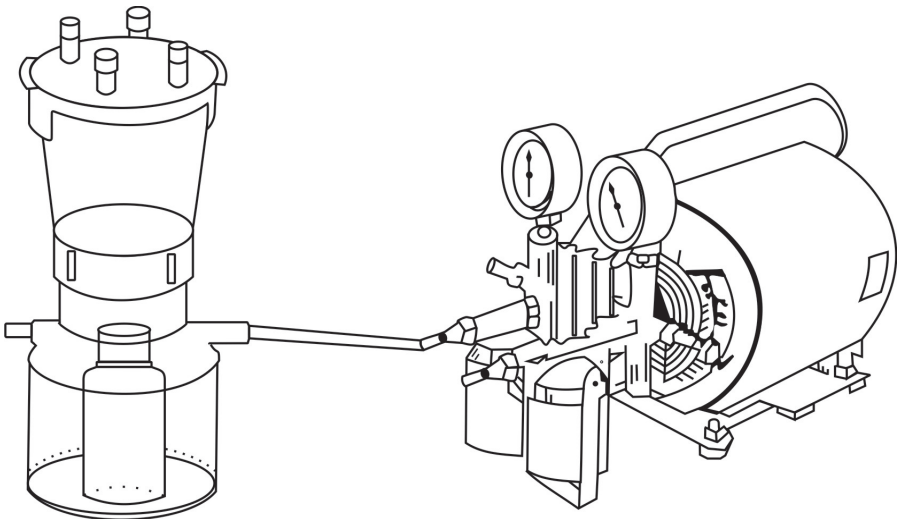


Figura 6. Esquema de funcionamento de um sistema de filtração.

Preservação

Assim como a escolha apropriada de frascos de coleta e armazenamento, a utilização adequada de técnicas de preservação pode retardar as alterações químicas e biológicas que ocorrem após a retirada da amostra do ambiente. O tempo entre a coleta de uma amostra e sua análise depende do parâmetro a ser determinado, da característica da amostra e das condições de acondicionamento e armazenamento (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1987). Quanto menor o tempo, menor o risco de alterações. Alguns parâmetros como temperatura, pH, condutividade, teor de sólidos dissolvidos (TDS) e oxigênio dissolvido (OD), cujas características não são mantidas com a preservação, devem ser medidos no local de coleta utilizando medidores portáteis. Para os demais parâmetros, o ideal é que as amostras sejam analisadas logo após a chegada ao laboratório para minimizar a volatilização ou biodegradação entre a amostragem e a análise. Como isso nem sempre é possível, é imprescindível que sejam refrigeradas a 4 °C, pois o armazenamento de amostras no escuro e a baixas temperaturas previne a ação de microorganismos. O uso de preservantes químicos deve ser usado somente quando não há interferências nas análises. Para preservação de amostras são utilizados métodos para retardar a ação biológica, retardar a hidrólise de compostos químicos e reduzir a volatilidade dos constituintes (MACHADO et al., 1998), contudo, esses métodos estão limitados à filtração, controle de pH, adição química, refrigeração e congelamento (CLESCERI et al, 1999). A preservação deve ser feita de acordo com o conjunto de análises a serem realizadas (Tabela 3). A acidificação da amostra com ácido nítrico, até pH < 2,0 (1,0 mL HNO₃, P.A. L⁻¹ de água) é utilizada para prevenir a precipitação, oxidação ou adsorção de íons metálicos (Fe⁺², Mg⁺²) nas paredes dos frascos. Para determinação de compostos nitrogenados e de fósforo dissolvido, a acidificação pode interferir nas determinações analíticas desses compostos, por isso é utilizado somente o congelamento, imediatamente após a

filtragem. Para análise desses compostos em amostras coletadas em locais onde não é possível o congelamento, recomenda-se o uso de 100 mg de thymol por litro de amostra. Neste caso, o thymol é usado como agente desinfetante ou esterilizante, com o objetivo de evitar a proliferação de microorganismos que possam consumir ou produzir algum desses compostos, alterando os resultados das análises. Para amostras contendo contaminantes orgânicos a preservação é feita com adição de gotas de solução 0,008% de tiosulfato de sódio (para redução de resíduos de cloreto) e pH ajustado para a faixa de 6-9 com NaOH. As amostras podem ser armazenadas por até 7 dias antes da extração e 40 dias após a extração. Quando as amostras forem extraídas no período de até 72 horas após a coleta, o ajuste de pH não é necessário (DUNCAN et al., 2007).

Extração e concentração

Os três passos fundamentais para a análise de compostos orgânicos são: 1) extração e concentração de compostos orgânicos nas amostras 2) separação de compostos orgânicos por cromatografia gasosa e 3) detecção de compostos individuais. Na extração pode ser utilizado o processo de extração líquido-líquido, que se baseia na partição de diferentes analitos entre a fase aquosa e o solvente orgânico (RITTER, 2010). Outro método, a extração em fase sólida utiliza uma coluna contendo um adsorvente apropriado para reter o analito. Há uma variedade de adsorventes como resinas poliméricas, polímeros como C-8 e C-18, e grupos amino ou ciano ligados ao suporte de sílica ou ao carbono grafitizado ou alumina (RITTER, 2010).

Na fase de separação e detecção, a solução deve ser separada em componentes orgânicos individuais na temperatura em que eles são volatilizados. Este processo deve ser realizado em cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia líquida de alta performance (CLAE).

Análise de dados

O aspecto mais importante do uso da química analítica é assegurar que os dados e resultados obtidos tenham a melhor qualidade possível. Isto significa que o analista deve ser capaz de reconhecer quando há um defeito no equipamento utilizado e quando há um erro humano e deve estar seguro de que a leitura de amostras em um equipamento é a mais real possível. Erros em laboratórios analíticos podem ser de dois tipos: sistemáticos e estatísticos (ou aleatórios). Os erros sistemáticos podem ser provenientes de contaminação de amostras e reagentes, erros na calibração de instrumentos, impurezas de reagentes ou da água de diluição, mau funcionamento de equipamentos, erros nos métodos de amostragem, dissolução incompleta de amostras, erros nos cálculos, entre outros (KENKEL, 1994). Erros aleatórios podem ser humanos ou inerentes às medidas, como a maneira com que instrumentos são operados, e na leitura de um menisco ou de uma medida. Esses erros podem ser minimizados pela repetição de uma medida várias vezes. Há dois tipos de incerteza que devem ser consideradas, acurácia e precisão. Acurácia refere-se à exatidão de uma medida ou série de medidas, de quanto ela está próxima do valor real. Precisão não está necessariamente relacionada à acurácia, mas em como as medidas estão relacionadas entre si, isto é, a sua capacidade de repetir o mesmo resultado (Figura 7). Quanto maior é a precisão das medidas, menor o erro estatístico.

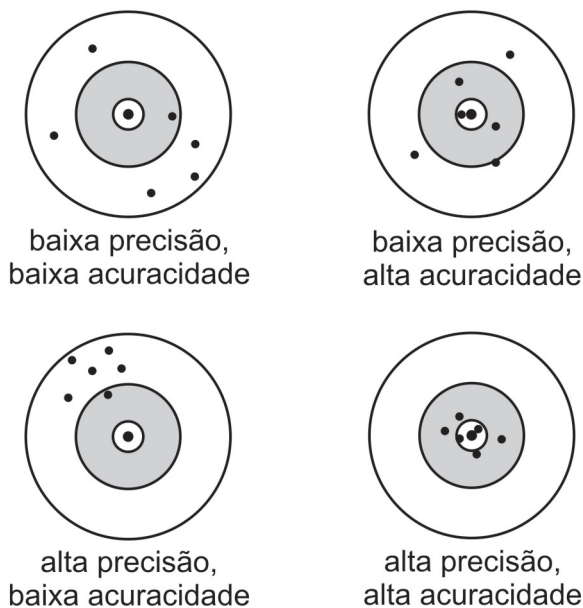


Figura 7. Ilustração dos conceitos de precisão e acuracidade.

Protocolos Laboratoriais

Protocolos laboratoriais

Considerações sobre segurança

A maioria das atividades laboratoriais apresenta riscos de acidentes associados a ela. Todavia, se observadas certas precauções, as chances de acidentes ocorrerem serão mínimas. No ambiente de laboratório convivem equipamentos, reagentes, soluções, amostras, pessoas, papéis, entre outros. Essa miscelânea de agentes de risco necessita de uma organização para que os resultados obtidos sejam confiáveis. A manipulação de certos materiais sem a observância das normas de segurança é uma das causas que contribui efetivamente para a ocorrência de acidentes (MULLER; MASTROENI, 2004). Por isso, são essenciais cuidados básicos como a utilização de equipamentos de proteção para olhos, conhecer saídas de emergência, usar luvas quando trabalhar com ácidos e bases fortes, quando

misturar ácidos concentrados com água, sempre acrescentar o ácido na água para minimizar o calor gerado, trabalhar em capela de exaustão e utilizar máscara de proteção para gases, nunca pipetar pela boca, nunca utilizar refrigeradores de laboratório para armazenar alimentos, bebidas ou materiais inflamáveis, nunca comer ou beber no laboratório, identificar os reagentes e amostras, transportar materiais com segurança, sempre limpar a área de trabalho após concluir os procedimentos e lavar as mãos para remover os traços de substâncias químicas ao deixar o laboratório. Cuidados básicos como esses reduzirão muito as chances de ocorrerem acidentes associados às atividades laboratoriais.

Descarte de resíduos

Um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos (PGRQ) deve contemplar dois tipos de resíduos: o ativo, gerado continuamente nas atividades rotineiras dentro da unidade geradora, e o passivo, que compreende todo o resíduo estocado, comumente não caracterizado, aguardando destinação final (restos reacionais, resíduos sólidos, frascos de reagentes sem rótulos). Independentemente da unidade geradora, é importante praticar a seguinte hierarquia de atividades: 1) Prevenção na geração de resíduos (perigosos ou não); 2) Minimizar a proporção de resíduos perigosos que são inevitavelmente gerados; 3) Segregar e concentrar os resíduos de modo a tornar viável e economicamente possível a atividade gerenciadora; 4) Reuso interno e externo; 5) Reciclar o componente material ou energético do resíduo; 6) Manter todo resíduo produzido na sua forma mais passível de tratamento; 7) Tratar e dispor o resíduo de maneira segura (JARDIM, 1998).

Mesmo sob um rígido PGRQ, um laboratório pode descartar vários tipos de resíduos na pia, contanto que este efluente esteja atendendo à Resolução Conama 20 (ou qualquer outra Legislação Estadual mais restritiva, se houver). As demais soluções podem ser enviadas para incineração, ou mesmo para alguma estação

de tratamento de efluentes de indústrias de grande porte, uma vez que estas foram concebidas para tratar cargas orgânicas altas e normalmente tóxicas.

Solução-padrão

A solução padrão é formada por um composto estável, de massa conhecida, o qual é pesado utilizando-se balança analítica (precisão de $\pm 0,0001$ g). Este composto, após a pesagem, é dissolvido em volume conhecido de solvente, através de balões volumétricos, devidamente calibrados. Sua concentração é, então, determinada de forma precisa, através da titulação com padrão primário. Este procedimento é chamado de padronização. Os padrões primários são compostos com alto grau de pureza (superior a 99,95%), de fácil secagem, estáveis, não higroscópicos nem fotossensíveis, de elevado peso molecular, não voláteis, de baixo custo e de fácil acesso. Além disso, a detecção do ponto de equivalência na titulação do padrão primário deve ser de fácil visualização. Após a padronização, obtêm-se o fator de correção, dividindo-se o volume gasto pelo teórico. Multiplicando-se este fator pela concentração teórica, obtêm-se a concentração final da solução padrão. A padronização deve ser realizada todas as vezes que se realizar novas análises com a solução padrão. Soluções-padrão comerciais, denominadas padrões analíticos, são fornecidas em ampolas hermeticamente fechadas e que se diluem num balão volumétrico. Deve-se ter o cuidado de levar em consideração o volume do balão calibrado. Também, há necessidade de realizar a padronização desta solução nas análises subsequentes, pois pode haver mudança de concentração, com o passar do tempo, após a diluição inicial da solução-padrão.

Água utilizada nas análises

A água utilizada para preparo de soluções, limpeza e enxágue deve possuir a mais alta qualidade, devendo ser deionizada ou passar por processo de osmose reversa. Para o uso laboratorial, a classificação da água é tipo II, com condutividade menor que

$1,30 \mu\text{S cm}^{-1}$, pois isso garantirá que não irá ocorrer interferência nas determinações dos íons analisados.

Balança analítica

Uma balança analítica é utilizada para determinações de massas em análises químicas que necessitem de alta precisão. É destinada especialmente à análise de determinada grandeza sob certas condições ambientais. As balanças analíticas podem ser classificadas conforme suas capacidades e precisões de medida, nas condições de capacidade máxima. Para as pesagens necessárias nas análises físico-químicas de água, há necessidade do uso de balança analítica eletrônica com capacidade para pesagem em torno de até 200 g e precisão de 0,1 mg (0,0001 g).

Procedimentos metodológicos

As determinações de parâmetros físico-químicos em água, como temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) e sólidos dissolvidos totais (SDT) devem ser, preferencialmente, realizadas em campo, imediatamente após a coleta, para prevenir alterações em suas propriedades. Existem hoje no mercado medidores multiparâmetros portáteis que realizam medições precisas e simultâneas desses parâmetros. Os demais parâmetros são medidos em laboratório, em alíquotas diferentes das utilizadas para medidas em campo. A seguir, são descritos alguns deles e a metodologia mais comumente utilizada para sua determinação.

Métodos analíticos

Seleção de métodos analíticos

Qualquer discussão sobre análises ambientais seria incompleta sem mencionar os critérios utilizados para seleção dos métodos analíticos. Na química analítica, assim como nas demais áreas de estudo, há várias maneiras de realizar um procedimento, mas há sempre um procedimento mais adequado que o outro, em função dos objetivos das análises, considerando fatores como precisão,

acuracidade, sensibilidade, repetibilidade, segurança e custo do método. Por isso, a seleção do método de análise é vital para a solução de um problema analítico. Os métodos analíticos podem ser divididos em:

Físicos - fazem uso de uma ou mais propriedades físicas dos analitos para separação e/ou quantificação (espectroscopia, espectrometria, turbidimetria, etc.);

Químicos - fazem uso de transformações químicas como base primária de separação e quantificação (titulometria, volumetria, gravimetria, combustão, etc.);

Eletroquímicos - são baseados em medidas de voltagens ou fluxos de correntes que são associadas com transformações químicas (potenciometria, condutometria, etc.);

Cromatografia gasosa e líquida - técnica de separação que usa métodos químicos e físicos para detecção e quantificação.

Muitas vezes, técnicas diferentes podem ser utilizadas para obter resultados para determinado parâmetro. Para a análise de cátions e ânions, por exemplo, são disponíveis técnicas analíticas como a espectrometria de emissão atômica (ICP-OES) e a cromatografia iônica.

A seguir, descrevemos os métodos mais comumente utilizados em química analítica de água e soluções: espectrofotometria UV/Visível, espectrometria de emissão (ICP), titulometria, e cromatografia iônica.

Esses métodos atendem às especificações das normas internacionais de análise de água, tais como *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (CLESCERI et al. 2005) e das normas publicadas pela International Standardization Organization (ISO).

Espectrofotometria UV-Visível

A espectroscopia de absorção molecular é uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas em química analítica. A espectrofotometria faz parte da classe dos métodos analíticos que se baseiam na interação da matéria com a energia radiante. A técnica baseia-se na absorção de luz por compostos presentes em solução. A absorção ocorre em moléculas que apresentam elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia. Esse processo é chamado de transição eletrônica, onde níveis discretos de energia são absorvidos devido às vibrações e rotações das moléculas. Por este motivo, não se observa uma linha de absorção nítida, mas sim uma banda de absorção, que é chamada de espectro ultravioleta-visível (UV-VIS). Essas análises usam o espectrofotômetro UV-VIS, instrumento que mede a quantidade de luz (dos comprimentos de luz do visível, do ultravioleta próximo e infravermelho próximo) que atravessa a amostra. Os componentes básicos de um espectrofotômetro são uma fonte de luz, um suporte para a amostra, uma grade de difração do monocromador para separar os diferentes comprimentos de onda da luz, e um detector (Figura 8). Amostras destinadas à leitura em espectrofotômetro geralmente estão em solução. Se a substância de interesse a ser analisada for colorida, a leitura será realizada na faixa visível. Porém, se o composto de interesse presente na solução não for colorido, mas apresentar absorção, a leitura poderá ser realizada na faixa ultravioleta próximo (200 nm a 380 nm) ou infravermelho próximo (800 nm a 1100 nm).

Para efetuar as análises, a amostra é colocada em uma cela transparente, conhecida como cubeta, geralmente retangular, e com 1 cm de caminho ótico. As cubetas podem ser de vidro (para soluções aquosas e orgânicas) ou plástico transparente (somente para soluções aquosas), quando se trabalha na faixa do visível. Para leituras no ultravioleta, há necessidade de se utilizar cubetas de quartzo. A energia que é absorvida da luz incidente

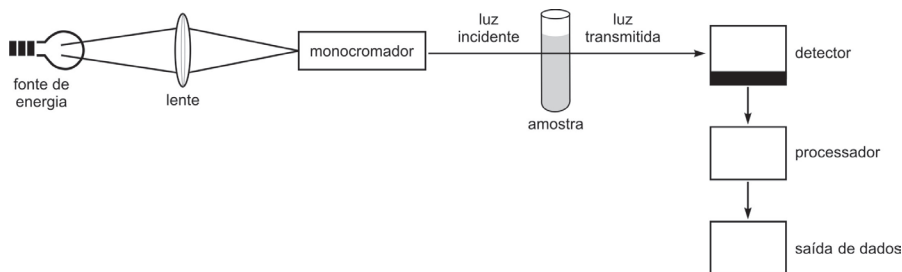


Figura 8. Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro UV-Visível.

transforma a molécula de um estado de repouso para um estado excitado. O resultado é que nem toda a luz dirigida à amostra será transmitida para o outro lado. A leitura, no equipamento, pode ser em transmitância (T), que se refere à taxa de luz transmitida pela luz incidente: $T = I_t/I_0$, onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I_t é a intensidade de luz que foi transmitida através da amostra.

É possível medir a absorbância (A) ou a transmitância (T) de uma amostra onde a relação entre elas é $A = -\log T$. A absorbância é linearmente relacionada à concentração, pela lei de Beer: $A = \epsilon bc$, onde A é a absorbância, b é o comprimento de luz através da amostra, c é a concentração da substância em uma solução, e ϵ é a absorvidade molar, que é uma constante de proporcionalidade específica para uma substância em particular e é determinada experimentalmente para cada espécie analisada. A construção de uma curva padrão é necessária para identificar soluções de concentrações conhecidas, medir suas absorbâncias e plotar os resultados em um gráfico onde a inclinação da linha é ϵb . A concentração da espécie de interesse em uma solução desconhecida pode ser calculada pela lei de Beer, usando os valores da inclinação e da absorbância da amostra. Nas metodologias apresentadas nesta publicação, análises colorimétricas são usadas para determinar as concentrações de: a) nitrogênio, pela formação do azul de indofenol, o qual é lido em comprimento de onda de 660 nm; b) fósforo total: pela complexação do íon ortofosfato (PO_4^{+3}), em presença de ácido

molíbdico, que em meio fortemente ácido e, com uso de redutor (ácido ascórbico), converte o Mo(VI) ao Mo(III), produzindo ácido fosfomolíbdico, de coloração azul que absorve em 660 nm; c) DQO: medindo-se indiretamente a carga de matéria orgânica, isto é, os equivalentes redutores (elementos com baixo número de oxidação) presentes no corpo d'água.

Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-OES)

O ICP-OES, abreviação do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, isto é, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, é uma das técnicas mais versáteis para determinação quantitativa de metais em amostras geológicas, solos e água, inclusive em quantidades traço. Nos sistemas naturais, a maioria dos metais existe como espécies catiônicas, ou como cátions livres ou como cátions que são associados com ânions específicos. O princípio fundamental do ICP-OES consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura. No plasma de argônio utilizado para espectroscopia atômica, os íons argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora os cátions da amostra também possam conduzir. Os íons argônio, uma vez formados no plasma, são capazes de absorver potência suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente. Desta forma, obtêm-se temperaturas que atingem até 10.000 K. Para a formação do plasma é necessário um fonte de potência. Das fontes existentes, a de radio-frequência ou ICP oferece as maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências (SKOOG et al., 2006).

As amostras transportadas em forma de aerosol (plasma) sofrem uma sequência de processos físico-químicos: dessolvatação, fusão, vaporização, dissociação, ionização e excitação. Os

componentes das amostras são convertidos em átomos e íons pelos atomizadores. Uma fracção destas espécies é excitada para estados eletrônicos superiores. O plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa linear de trabalho. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados voltam para o estado fundamental, fornecendo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. A transição para (ou de) um estado fundamental é denominada transição de ressonância e a linha espectral resultante é chamada linha de ressonância (SKOOG et al., 2006). A radiação de comprimento de onda de interesse é separada da radiação emitida remanescente e sua intensidade é medida. A medida de intensidade pode ser relacionada diretamente com a concentração do elemento de interesse, comparando-se a intensidade medida com uma curva de calibração.

São componentes de um ICP-OES (Figura 9): 1) sistema de introdução de amostras, geralmente formado por uma câmara de nebulização, tocha de quartzo (geração do plasma) e gerador de radio-frequência; 2) monocromador (ou sistema óptico), que permite a separação dos diferentes comprimentos de onda; 3) sistema de detecção, os mais usados são fotomultiplicadores e detectores de estado sólido; 4) unidade de processamento de dados. Entre as vantagens da técnica, se destaca a alta sensibilidade (o limite de detecção para a maioria dos elementos varia de 0,1 a 1.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e a capacidade de análise simultânea e sequencial de múltiplos elementos, o número de elementos mensuráveis, isto é, elementos que geralmente são difíceis de analisar, tais como Zr, Ta, terras raras, P e B podem ser facilmente analisados no ICP.

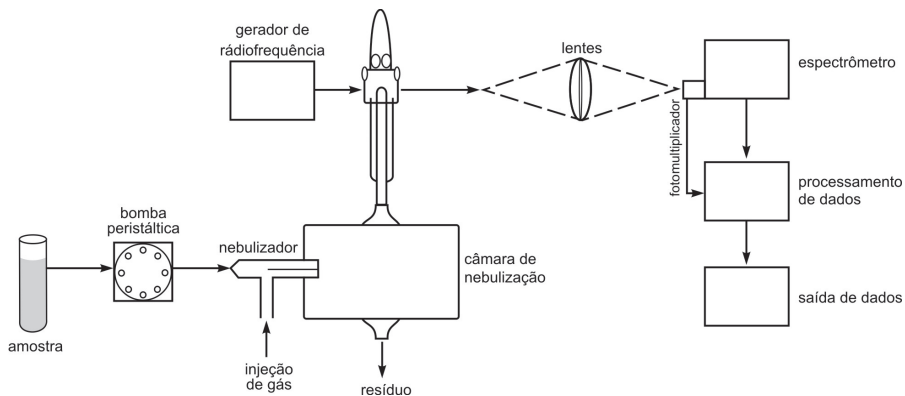


Figura 9. Esquema de funcionamento de um espectrômetro de emissão atômica (ICP).

Turbidimetria

O método para determinação da turbidez da água consiste na utilização de um turbidímetro, equipamento dotado com fonte de luz (filamento de tungstênio), que incide na amostra, e um detector fotoelétrico capaz de medir a luz que é dispersada em um ângulo de 90° em relação à luz incidente. A luz dispersada, quando passa através da água, dá a medida em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) (Figura 10). O turbidímetro deve ser calibrado com suspensões de turbidez (0, 10 e 500 NTU) antes de ser utilizado. A amostra destinada à leitura de turbidez deve ser mantida ao abrigo da luz e sob refrigeração até o momento da análise. A amostra deve estar em temperatura ambiente e ser agitada vigorosamente antes de ser transferida para a cubeta de medição.

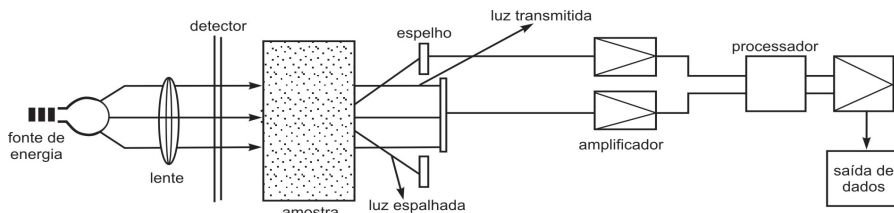


Figura 10. Esquema de funcionamento de um turbidímetro.

Volumetria

Em uma reação química, quando o volume do reagente é monitorado, o procedimento analítico é chamado de titulação volumétrica ou volumetria, no qual a quantidade desconhecida de um composto (titulado) é determinada através da reação deste com um reagente (titulante) padrão ou padronizado. Consiste na adição gota a gota de uma solução de concentração conhecida sobre outra, a qual se deseja determinar a concentração, até chegar ao ponto final ou ponto de equivalência, isto é o ponto em que há alguma evidência física de que a reação se completou. Em qualquer titulação, o ponto de equivalência química é assinalado pela variação da cor de um indicador ou da resposta de um instrumento (SKOOG et al., 2006). Os métodos volumétricos são utilizados em diversas determinações em análise de água.

Para determinação dos parâmetros descritos anteriormente, são utilizados: a) Volumetria de óxido-redução: baseia-se na transferência de elétrons provocada por uma reação química. É utilizada para determinar Oxigênio dissolvido (OD), através da oxidação de Mn (II) pelo oxigênio do ambiente, levando a formação de um precipitado de óxido de Mn (IV). Este é então redissolvido e reduzido pelo iodeto em meio ácido, formando iodo, sendo em seguida quantificado com tiosulfato de sódio (Método de Winkler). Também é possível determinar a Demanda Química de Oxigênio (DQO), baseando-se no teor de substâncias oxidáveis pelo ácido permangânico, que fornece um indicativo do consumo de oxigênio necessário para oxidar todas essas substâncias; b) Volumetria de neutralização: baseia-se na reação entre um ácido e uma base, formando o sal correspondente e água. No ponto de equivalência, a solução é neutra e ocorre uma inflexão da curva de titulação. Este ponto pode ser detectado de duas maneiras, ou monitorando o curso da titulação com um eletrodo, ou com indicador ácido-base. Por meio deste método, é possível determinar a alcalinidade total da água, titulando-se a

amostra com ácido clorídrico, obtendo-se a concentração total de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos dissolvidos; c) Volumetria de complexação: nestas titulações, um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo. Geralmente, o ligante é o titulante e o íon metálico é o analito. Titulações complexométricas são utilizadas na determinação de cálcio e magnésio na água, onde o titulante é o EDTA.

Os equipamentos normalmente utilizados para realizar as titulações são bureta de vidro, bureta digital e titulador automático, sendo que neste último, o indicador é um eletrodo de pH ou íon seletivo (Figura 11).

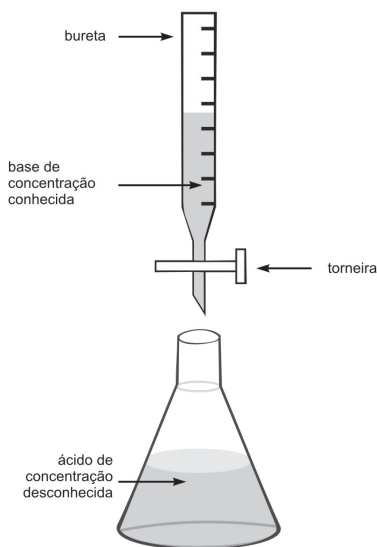


Figura 11. Esquema de funcionamento de um titulador.

Potenciometria

A potenciometria consiste na determinação da concentração de uma espécie iônica através da medida do potencial elétrico. A base teórica para a relação entre potencial e concentração é a equação de Nernst. O método potenciométrico é o mais preciso para a determinação de pH e, portanto, mais recomendado para o monitoramento de corpos d'água. O peagâmetro consiste basicamente em um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial (Figura 12). O sinal que o eletrodo gera quando submerso na amostra é em milivolts e esse valor é convertido para a escala de pH (0 a 14). Os valores lidos no aparelho para essas amostras são comparados com valores de soluções-tampão. Portanto, é necessário realizar a calibração do equipamento antes do uso, empregando-se solução tampão de pH 7,0. Uma segunda solução tampão cujo pH situe-se próximo (± 2 unidades) do pH da amostra deve ser utilizada, para se obter uma curva linear. É comum o uso dos tampões 4,0 ou 9,0, dependendo da faixa em que se situe o pH da amostra.

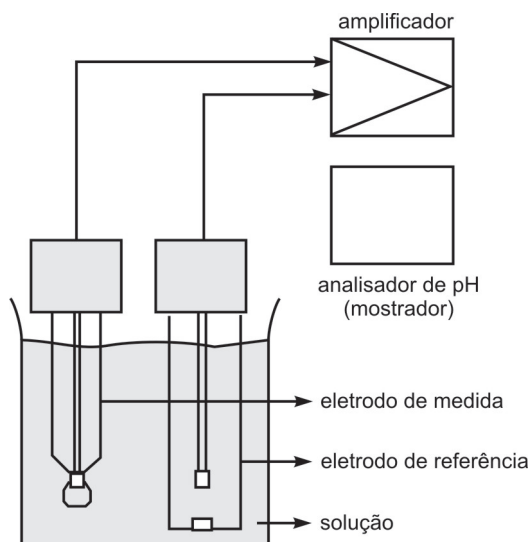


Figura 12. Esquema de funcionamento de um eletrodo de vidro, utilizado para medir pH.

O método potenciométrico também é empregado nos medidores de oxigênio dissolvido (OD), em que a sonda do eletrodo possui uma membrana que adsorve seletivamente o oxigênio, tendo por base o seu raio de difusão molecular. Nestes aparelhos, dois eletrodos metálicos são mergulhados em um eletrólito contido em uma membrana seletiva. A membrana impede a passagem de água e de sólidos dissolvidos, sendo que o oxigênio e outros gases se difundem através dela. Sob a ação de uma diferença de potencial entre os eletrodos e na presença de oxigênio no eletrólito, ocorre uma reação. A intensidade da corrente elétrica gerada é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido dentro da membrana que, por sua vez, é proporcional ao OD da amostra onde o sensor encontra-se mergulhado (PIVELI; KATO, 2005). Para a calibração do aparelho, emprega-se solução de sulfito de sódio para a calibração do OD zero. A água deve estar aerada e refrigerada para a calibração do valor de saturação.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) é a medida da capacidade da solução de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro depende dos tipos de íons presentes em solução e de suas concentrações, assim como da temperatura da solução. Na análise de águas indica a concentração total de íons em solução. A Lei de Ohm ($E = IR$) estabelece que a intensidade (I) que passa por um condutor elétrico é inversamente proporcional à resistência (R), onde E representa a diferença de potencial. O inverso da resistência é a condutância ($G = 1/R$), cuja medida é o total da condutância de todos os íons da solução. Para a determinação da condutividade elétrica, são utilizados aparelhos denominados condutivímetros, que se baseiam na intensidade da corrente elétrica que circula entre os eletrodos, localizados na célula de medição, que são imersos na amostra que se deseja medir.

A célula é conectada ao condutivímetro, que aplica um potencial a esses eletrodos e efetua o tratamento do sinal. A célula de

medição da CE consiste em duas placas metálicas que são fixadas e montadas em material isolante. Os eletrodos são construídos de metal, geralmente platina, e são revestidas por um depósito eletrolítico de negro de platina. Em soluções líquidas, a corrente é conduzida entre os eletrodos pelos íons dissolvidos (Figura 13). O tamanho dos íons é importante porque eles determinam a velocidade com que os íons podem propagar-se através da solução, os íons menores movem-se mais rapidamente do que os maiores. A carga é significativa porque determina a intensidade da atração eletrostática entre o eletrodo e os íons, por isso, a condutância específica de uma solução de um eletrólito depende dos íons presentes, variando a sua concentração. Os condutivímetros devem ser calibrados antes de serem usados utilizando-se soluções de valores conhecidos (soluções padrão). A unidade utilizada pelo sistema internacional é o Siemens por centímetro ($S\text{ cm}^{-1}$) na temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. A compensação da temperatura é um componente fundamental, visto que a condutividade da solução varia com a temperatura, tanto quanto varia com a concentração. Normalmente, são utilizados os submúltiplos: microSiemens ($\mu\text{S} = 0,000001\text{ S}$) ou miliSiemens ($\text{mS} = 0,001\text{ S}$).

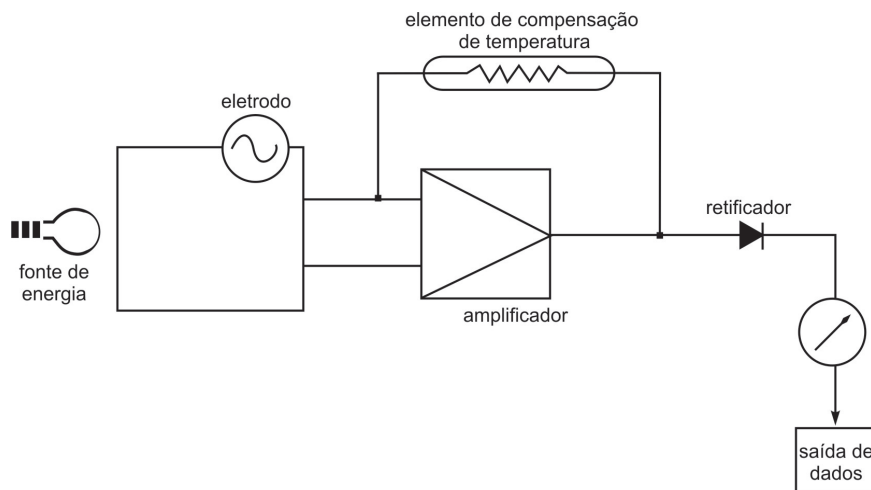


Figura 13. Esquema de funcionamento de um condutivímetro eletrolítico.

Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação, nos quais os componentes de uma mistura a serem separados são distribuídos entre duas fases. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela em uma direção definida (fase móvel). Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas, de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciadas destes componentes (BRAITHWAITE; SMITH, 1996).

A fase móvel pode ser um líquido ou um gás, enquanto a fase estacionária pode ser um líquido ou um sólido. Um esquema de classificação é baseado na natureza das duas fases. As técnicas que utilizam um gás para a fase móvel é chamada cromatografia gasosa (GC). As técnicas que utilizam um líquido na fase móvel são chamadas de cromatografia líquida (LC). As técnicas cromatográficas também são classificadas de acordo com a natureza da interação dos componentes da mistura com as duas fases. De acordo com essa classificação, os tipos de cromatografia são de partição, adsorção e troca iônica.

Cromatografia iônica

A cromatografia iônica é uma técnica cromatográfica que aplica princípios da troca iônica, de modo que a condutividade elétrica é utilizada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução (FRANKENBERGER JR. et al., 1990). Baseia-se na interação entre os íons de uma solução (fase móvel) e uma substância sólida (fase estacionária) contendo os grupos funcionais, que possuem capacidade de atrair os íons de carga contrária, através de forças eletrostáticas. Em cromatografia de cátions, são grupos de ácido sulfônico, em cromatografia de ânions, são grupos de amônio quaternário. Teoricamente, íons com mesma carga podem ser completa e reversivelmente

trocados entre as duas fases. A análise por cromatografia iônica consiste no transporte, separação, detecção e análise de dados (Figura 14).

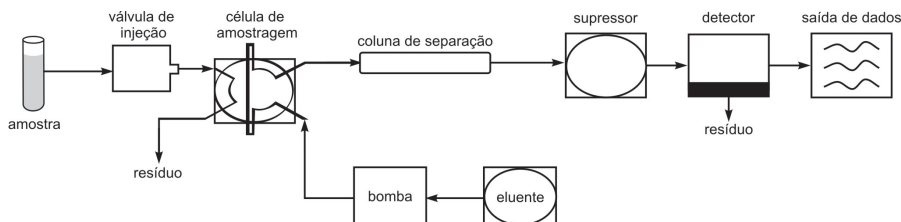


Figura 14. Esquema de funcionamento de um cromatógrafo iônico padrão.

Num sistema operando sob pressão, a amostra líquida (1 mL) é transportada por um eluente líquido, com composição e concentração conhecidos. Os diferentes íons da amostra migram completamente na coluna de separação (resina polimérica embalada em um tubo químico inerte, denominada coluna cromatográfica) em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos da coluna de separação. O processo de troca iônica leva a uma condição de equilíbrio. O lado em que ocorre o equilíbrio depende da afinidade dos íons participantes em relação aos grupos funcionais da fase estacionária (EITH et al., 2001).

Para ânions, a separação ocorre devido à afinidade dos íons à baixa capacidade de troca aniônica da resina contida na coluna. Um módulo supressor é utilizado na análise de ânions para suprimir a condutividade do eluente oriundo da coluna de separação, e somente os íons da amostra são encaminhados para detecção. Por possuir sistema de regeneração química, este supressor não introduz ruído ao sistema. A detecção é feita por uma célula de condutividade, que monitora e mede a condutividade elétrica dos íons da amostra, produzindo um sinal baseado em uma propriedade física ou química do analito. O software do equipamento recebe o sinal da célula

de condutividade e analisa os dados, comparando os picos da amostra em um cromatograma com os produzidos por uma solução padrão, e identifica os íons com base no tempo de retenção de cada analito. As concentrações iônicas são determinadas através da integração da área do pico. O software exibe os dados calculados (concentração em mg L^{-1}).

Embora os métodos espectrofotométricos, potenciométricos e volumétricos convencionais estejam disponíveis para a determinação de ânions individuais, apenas a cromatografia iônica (CI) fornece uma técnica instrumental que pode ser utilizada para medição rápida e sequencial (CLESCERI et al., 1999). A cromatografia iônica tem se tornado o principal método utilizado, dentre os disponíveis em análise aniônica, graças à grande variedade de colunas de separação, sistemas de eluição e detectores que estão hoje disponíveis (EITH et al., 2001). Também tem alcançado grande importância na análise de metais alcalinos e alcalinos terrosos, na determinação de nitrogênio na forma amônio (NH_4^+) e na especiação de compostos iônicos, em combinação com detectores de elementos específicos (EITH et al., 2001). As principais vantagens deste método são a possibilidade de determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas, sensibilidade a baixas concentrações do analito ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou menos), curto tempo de análise e utilização de pequenos volumes de amostra. Na análise de água, possibilita a determinação dos ânions nitrogenados (nitrato, nitrito), sulfato, fosfato, cloreto e fluoreto (Figura 15) e dos cátions Ca, Mg, Mn, Fe, K e Na (Figura 16).

As amostras destinadas à análise de cátions e ânions devem ser previamente filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$. Mesmo amostras aparentemente claras podem conter partículas muito finas que podem danificar a coluna cromatográfica. Para anions e cátions, a fase móvel é uma solução eluente que deve ser degaseificada com bomba a vácuo, e agitada antes da utilização

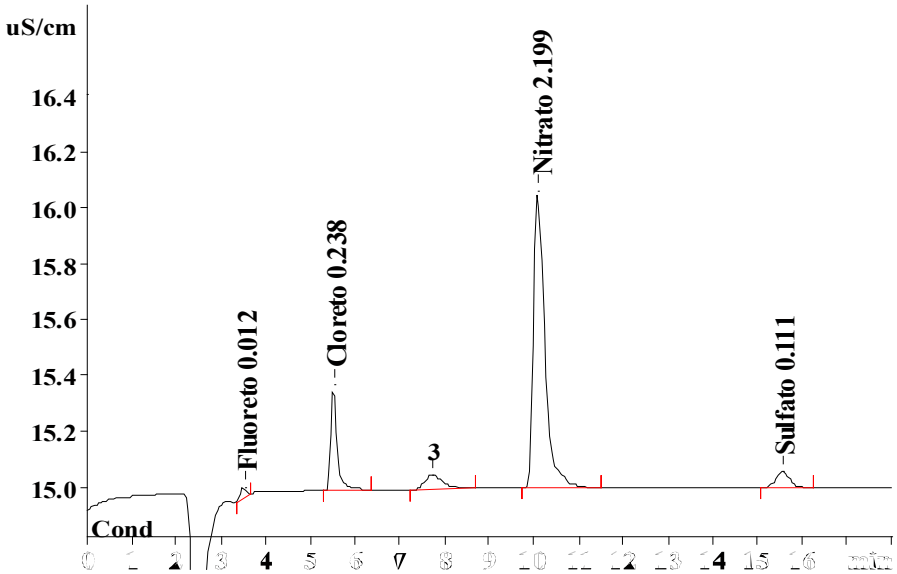


Figura 15. Perfil cromatográfico para ânions em uma amostra de água.

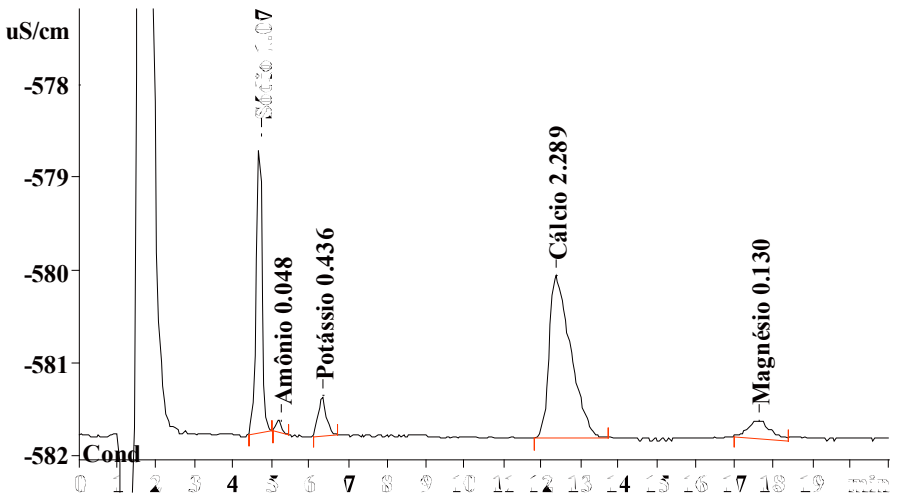


Figura 16. Perfil cromatográfico de cátions em uma amostra de água.

no cromatógrafo. Para ânions, além da solução eluente, é utilizada uma solução supressora de íons, paralelamente à água ultrapura, com um gradiente pré-fixado em 50% (água/ácido). A solução supressora é utilizada para promover a troca de sódio por próton, deixando um sinal de baixa condutividade. Para cátions, a fase estacionária é uma coluna que contém grupos de amônio quaternário ligados à sílica gel, e para ânions, é uma coluna que contém grupos sulfônicos ligados à sílica gel. O equipamento deve ser calibrado antes das análises com soluções padrões de alta pureza dos cátions a serem analisados.

Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa (CG) a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são: 1) a solubilidade na fase estacionária: quanto maior a solubilidade de um constituinte nessa fase, mais lentamente ele caminha pela coluna; 2) a volatilidade: quanto mais volátil a substância (maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer, e mais rapidamente, caminhar pelo sistema. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

Combustão

O princípio do método de combustão é que a amostra é queimada na presença de uma fonte de oxigênio. Através deste método, é possível determinar os teores de carbono orgânico total (COT). No sistema de determinação do COT pela técnica de combustão, a amostra é misturada com ácido de pH em torno de 2 e bombeada para um compartimento onde é borbulhado um gás inerte para liberação do CO_2 dissolvido (Figura 17).

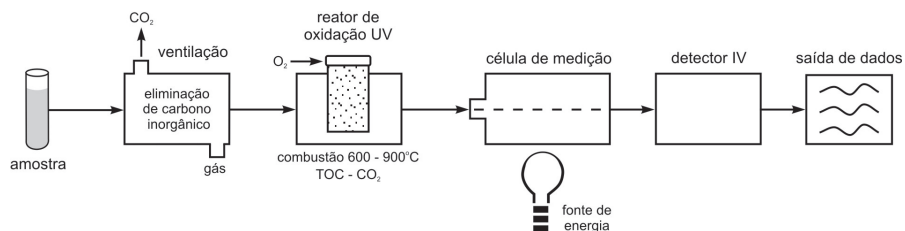


Figura 17. Esquema de determinação de carbono orgânico total (COT) por combustão.

A amostra livre de carbonato é continuamente bombeada para um reator de combustão, onde o carbono orgânico remanescente é oxidado a CO_2 com alta temperatura, e o CO_2 liberado é quantificado pela absorção de radiação infravermelha.

Na técnica de foto-oxidação, o procedimento inicial é o mesmo. A amostra livre de carbonato é misturada com persulfato e continuamente bombeada para um reator de irradiação com UV, onde o carbono orgânico remanescente é oxidado a CO_2 , o qual é quantificado pela absorção de radiação infravermelha. Na determinação de COT por oxidação via úmida, a degradação é feita por oxidação com persulfato em autoclave e aquecimento entre 116 °C e 130 °C.

Considerações finais

A avaliação de parâmetros físico-químicos de qualidade da água é importante para a compreensão do funcionamento dos ecossistemas, de problemas ambientais e para a proposição de soluções viáveis para esses. A aplicação de metodologias precisas e seguras contribui para a o alcance desses objetivos. Neste trabalho, procuramos registrar, com base na literatura especializada, as principais metodologias utilizadas nos trabalhos de determinação de parâmetros físico-químicos de qualidade da água. Com isso, procura-se auxiliar o trabalho de estudantes e profissionais que atuam em laboratórios de química analítica, na escolha de métodos químicos mais adequados às suas necessidades de análises de água.

Referências

- BAJRACHARYA, R. M.; HOMAGAIN, A. Fabrication and testing of a low-cost ceramic-cup soil solution sampler. **Agricultural Water Management**, v. 84, n. 1-2, p. 207-211, 2006.
- BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatographic methods**. 5th. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 563 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 518, de 25 março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266-270.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.
- CLAIR, T. A.; HINDAR, A. Liming for the mitigation of acid rain effects in freshwaters: a review of recent results. **Environmental Review**, v. 13, p. 91-128, 2005.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th. ed. Washington, DC: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 1998. 1325 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1987, 150 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Variáveis de qualidade das águas**. São Paulo, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 20 mar 2010.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. 1565 p. 2 v.

EITH, C.; KOLB, M; SEUBERT, A; VIEHWEGER, K. H. **Practical ion chromatography: an introduction**. Herisau: Metrohm, 2001. 160 p.

DUNCAN, D.; HARVEY, F.; WALKER, M.; AUSTRALIAN WATER QUALITY CENTRE. **EPA guidelines: regulatory monitoring and testing water and wastewater sampling**. Adelaide, SA: Environment Protection Authority, 2007. 35 p.

FRANKENBERGER JR, W. F.; MEHRA, H. C.; GJERD, D. T. Environmental applications of ion chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 504, p. 211-245, 1990.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E. The collection of precipitation for chemical analysis. **Tellus**, v. 30, p. 71, 1978.

GEO Brasil: recursos hídricos: componente da série de relatórios sobre o estado e perspectivas do meio ambiente no Brasil. Brasília, DF: Agência Nacional de Águas; Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 2007. 264 p. (GEO Brasil série temática).

GRACZYK, D. J.; HUNT R. J.; GREB, S. R.; BUCHWALD, C. A.; KROHELSKI, J. T. **Hydrology, nutrient concentrations, and nutrient yields in nearshore areas of four lakes in Northern Wisconsin: 1999-2001**. Reston: U. S. Geological Survey, 2003. (Water-Resources investigations report, 03-4144). Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/wri/wrir-03-4144>>. Acesso em: 27 abr 2010.

HALL, G. E. M.; BONHAM-CARTER, G. F.; HOROWITZ, A. J.; LUM, K.; LEMIEUX, C.; QUEMERAIS, B. The effect of using different 0.45 µm filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 11, n. 1-2, p. 243-249, 1996.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

KEGLEY, S. E.; ANDREWS, J. **The chemistry of water**. Sausalito, CA: University Science Books, 1998. 167 p.

KENKEL, J. **Analytical chemistry for technicians**. 2nd. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 541 p.

LABCONCO. **To kjeldahl nitrogen determination methods and apparatus**.

Houston, Texas: ExpotechUSA, 2005. 13 p. Disponível em: <www.expotechusa.com/catalogs/labconco/pdf/KJELDAHLguide.PDF>. Acesso em: 02 jun 2011.

MACHADO, P. L. O. A.; FABRÍCIO, A. C.; PRIMAVESI, A. C.; ROSSO, C.; FERREIRA, C. J. A.; PRATES, H. T.; FERRAZ, M. R.; ARMELIN, M. J. A.; MIYAZAWA, M.; PRIMAVESI, O.; MENDES P. J.; FERRACINI, V. L. Água. In: NOGUEIRA, A. R. de A.; MACHADO, P. L. O. de A.; CARMO, C. A. F. de S. do; FERREIRA, J. R. (Ed.). **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos: 1. coleta, acondicionamento e preparo de amostras**. São Carlos, SP: EMBRAPA-CPPSE, 1998. p. 24-31.

MORTIMER, M.; MULLER, J. F.; LIESS, M. Sampling methods in surface waters. In: NOLLET, L. M. L. **Handbook of water analysis**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 1-45.

MUDROCH, EL; MACKNIGHT, S.D. Handbook of techniques for aquatic sediments sampling. 2nd. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 236 p.

MULLER, I. C.; MASTROENI, M. F. Tendências de acidentes em laboratórios de pesquisa. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 33, p. 102-108, 2004.

PAULA-LIMA, W. **Escoamento superficial, perdas de solo e de nutriente em microparcelas reflorestadas com eucalipto em solos arenosos no Município de São Simão, SP**. IPEF, Piracicaba, SP, n. 38, p. 5-16, 1988.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 285 p.

SARTI, A.; SILVA, A. J.; CÔRTEZ, R. S.; FORESTI, E. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbico de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 15-22, 2008.

SUNDARAM, B.; FEITZ, A.; CARITAT, P.; PLAZINSKA, A.; BRODIE, R.; CORAM, J.; RANSLEY, T. **Groundwater sampling and analysis: a field guide**. Camberra: Geoscience Australia, 2009. 95 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 1124 p.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry: a global perspective**. New York: Oxford University Press, 2000. 492 p.

Embrapa

Florestas

Ministério da
**Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

CGPE 9468