

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

LUIZ CARLOS GIACHELLO DOS ANJOS

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DA LAGOA DE AMORTECIMENTO APÓS
ACIDENTE NA REGIÃO INDUSTRIAL DA CIDADE DE IBIPORÃ-
PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2015

LUIZ CARLOS GIACHELLO DOS ANJOS

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DA LAGOA DE AMORTECIMENTO APÓS
ACIDENTE NA REGIÃO INDUSTRIAL DA CIDADE DE IBIPORÃ-
PR**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Alessandra Furtado da Silva

LONDRINA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO QUÍMICA DA LAGOA DE AMORTECIMENTO APÓS ACIDENTE NA REGIÃO INDUSTRIAL DA CIDADE DE IBIPORÃ- PR

LUIZ CARLOS GIACHELLO DOS ANJOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 30/06/2015 como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profª Drª Alessandra Furtado da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Orientador

Profª Drª Vanessa Kienen
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Membro Titular

Profª Drª Lídia Brizola Santos Soares
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Membro Titular

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”,
conforme Instrução Normativa Conjunta 01/2011.

RESUMO

ANJOS, L. C. G. dos . **Avaliação química da lagoa de amortecimento após acidente na região industrial da cidade de Ibiporã-PR. 2015.** 80 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Na madrugada do dia 20 de agosto de 2014 ocorreu explosão seguida de incêndio em uma das indústrias, localizada no parque das indústrias na cidade de Ibiporã, BR 369. O acidente provocou vazamento de ácidos que alcançaram um lago causando grande mortandade de peixes. Após esse acidente a indústria monitorou alguns parâmetros físico químicos, como o pH, que chegou a um valor de aproximadamente a zero. Neste trabalho foram realizadas análises da água do lago no próprio local, em diferentes profundidades (20 cm da superfície, na coluna d'água e próximo ao sedimento) com auxílio de equipamentos portáteis e barco, tendo como finalidade avaliar alguns parâmetros como pH, Oxigênio Dissolvido, Temperatura, Condutividade. As análises de Alcalinidade e a Dureza foram realizadas em laboratório em um período máximo de 48 horas após a coleta. Os resultados das análises se mostraram satisfatórios de acordo com a resolução vigente nº 357/05 do CONAMA. No entanto, a condutividade, apesar de não haver legislação específica que determina os valores máximos permitidos, apresentou valores maiores que $100 \mu\text{S. cm}^{-1}$, indicando possivelmente um ambiente impactado. Também foram realizadas coletas de amostras de solo, água e sedimento para avaliação de pH do solo e dos metais como Cromo, Chumbo, Manganês, Cobre e Zinco nas amostras de água e sedimento por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama. Os valores encontrados para Zinco e Cobre no sedimento do lago estiveram acima dos limites máximos permitidos pelo CONAMA 344/04, indicando contaminação por atividade industrial. O valor encontrado para Manganês nas amostras de sedimento, apesar de não constar no CONAMA, encontrou-se em concentrações poluentes para o meio ambiente. A concentração dos metais nas amostras de água, com exceção do cobre, esteve dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA. Os metais Chumbo e Cromo foram encontrados abaixo do limite de detecção da técnica. Em relação à análise de pH das amostras de solo, os resultados obtidos não apresentaram um solo ácido, mesmo no caminho percorrido pelo vazamento de ácido. As medidas adotadas pela indústria para remediação do local impactado pelo acidente têm auxiliado na recuperação do meio ambiente. No entanto, esse tipo de acidente deve ser evitado através de instalações industriais adequadas e com treinamento de recursos humanos na prevenção de acidentes, pois nem sempre é possível recuperar o meio ambiente dos danos causados pelas atividades antrópicas.

Palavras chaves: Acidente Industrial, Análises Químicas; Água; Sedimento; Metais

ABSTRACT

ANJOS, L. C. G. dos. **Chemical evaluation of a damping lake after accident in the industrial area of the city of Ibiporã-PR.** 2015. 80 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

On the morning of August 20, 2014 explosion and fire occurred in one of the industries located in the park of the industries in the city of Ibiporã, BR 369. The accident caused leak acids that reached a lake causing large fish kills. After this accident the industry has monitored some physical-chemical parameters such as pH, which reached a value of approximately zero. In this work the lake water analyzes were carried out on site at different depths (20 cm from the surface, the water column and sediment near) with the help of portable and boat, with the purpose to evaluate parameters such as pH, oxygen dissolved, temperature, conductivity. Analyses of alkalinity and hardness were carried out in the laboratory in a maximum of 48 hours after collection. The test results were satisfactory in accordance with current resolution No. 357/05 of CONAMA. However, conductivity, although there is no specific legislation that determines the maximum allowable values, showed values greater than $100 \mu\text{S. cm}^{-1}$, indicating possibly an impacted environment. Collection of soil samples, water and sediment were performed for soil pH evaluation and metals such as Chromium, Lead, Manganese, Copper and Zinc in samples of water and sediment by atomic absorption spectrometry with flame atomization. The values found for zinc and copper in lake sediments have exceeded the maximum extent permitted by CONAMA 344/04, indicating contamination by industrial activity. Although not included in CONAMA, the value found for Manganese on sediment samples reached pollutant concentrations in the environment. The concentration of metals in water samples, with the exception of copper, was within the limits set by CONAMA. The lead and chromium metals were found below the detection limit of the technique. Regarding the pH analysis of soil samples, the results did not show an acid soil, even in the path taken by the acid leak. The measures adopted by the industry for remediation of the site affected by the accident have aided in the recovery of the environment. However, this type of accident should be avoided by appropriate industrial facilities and training of human resources in the prevention of accidents, it is not always possible to recover the environmental damage caused by human activities.

Key words: Industrial Accident, Chemical Analysis; Water; Sediment; Metals

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultados do pH da água nas três seções do lago medidos <i>in loco</i> . Faixa de valores de pH de 6 a 9 estabelecidos pelo CONAMA 357/05.....	40
Gráfico 2 - Resultados da condutividade/ $\mu\text{S cm}^{-1}$ da água medidos <i>in loco</i> . Limite máximo de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ recomendado CETESB (COMPANHIA..., 2009).....	40
Gráfico 3 - Valores de OD/ mg L^{-1} em água medidos <i>in loco</i> limite mínimo 4 mg L^{-1} CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005).....	43
Gráfico 4 - Valores de Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$ da água medidos <i>in loco</i>	44
Gráfico 5 - Resultados de alcalinidade e dureza em valores expressos em $\text{CaCO}_3/\text{mg L}^{-1}$	46
Gráfico 6 - Resultados dos valores do pH encontrados para a amostra de solo.....	46
Gráfico 7 - Concentrações dos metais nos sedimentos, em mg kg^{-1} . Faixa de limites estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para Cu: $35,7 - 197 \text{ mg kg}^{-1}$ e para Zn: $18 - 35,9 \text{ mg kg}^{-1}$	49
Gráfico 8 - Concentrações dos metais em mg L^{-1} nas amostras de água superficial.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela periódica dividida em Grupos.....	22
Figura 2 - Esquema simplificado de um Espectrofotômetro de absorção atômica de feixe simples.....	24
Figura 3 - Esquema de um corte transversal de uma lâmpada de catodo oco ..	25
Figura 4 - Queimador de fluxo laminar com nebulizador de tubo concêntrico....	26
Figura 5 - Localização de Ibiporã no norte do Paraná.....	27
Figura 6 - Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi.....	28
Figura 7 - Caracterização do local do acidente	29
Figura 8 - Pontos de coleta de água e sedimentos	31
Figura 9 - Esquema de uma Garrafa de Van Dorn.....	32
Figura 10 - Pegador Van Veen.....	33
Figura 11 - Pontos de Coleta de amostras de Solo.....	34
Figura 12 - Curva de titulação obtida para carbonato de sódio com H ₂ SO ₄ 0,04 M.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As forma de alcalinidade em função do pH.....	17
Tabela 2 – Classificação da toxicidade de metais	21
Tabela 3 - Valores máximos permitidos na água para alguns metais	22
Tabela 4 - Concentração dos metais /mg kg-1 permitida em sedimentos pela CONAMA 344/04.....	23
Tabela 5 – Armazenamento e preservação das amostras de acordo com os testes que serão realizados	
Figura 6 - Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi	35
Tabela 6 - Programa de aquecimento de microondas para amostras de sedimento.....	39
Tabela 7- Parâmetros instrumentais do F AAS.	39
Tabela 8 – Parâmetros das curvas de calibração obtidos na análise de metais por F AAS.....	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 MONITORAMENTO AMBIENTAL	12
3.2 POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO.....	12
3.3 PARÂMETROS PARA O MONITORAMENTO AMBIENTAL.....	14
3.4 CONCEITO DE pH	15
3.5 OXIGÊNIO DISSOLVIDO	15
3.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	16
3.7 TEMPERATURA.....	16
3.8 ALCALINIDADE	17
3.9 DUREZA	18
3.10 METAIS PESADOS.....	18
3.10.1 Definição de Metal Pesado.....	18
3.10.2 Classificação de “Metais Pesados” Por Sua Toxicidade e Eco Toxicidade... 20	
3.11 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	23
3.11.1 Atomização por Chama (F AAS)	25
3.12 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	26
3.12.1 O Acidente na Indústria.....	28
4 METODOLOGIA	31
4.1 METODOLOGIA DE COLETA	31
4.1.1 Coleta de Água.....	31
4.1.2 Coleta de Sedimentos	33
4.1.3 Coleta de Solo.....	33
4.2 PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS.....	34
4.3 ANÁLISES QUÍMICAS.....	35
4.3.1 Análises realizadas <i>in loco</i>	35
4.3.2 Análises Realizadas no Laboratório	36
4.3.2.1Análise da alcalinidade total.....	36
4.3.2.2Análise de dureza.....	37
4.3.2.3Análise do pH do solo.....	37
4.3.2.4Análise de metais.....	38
4.3.2.4.1Preparo das amostras para análise de metais	38
4.3.2.4.2 Parâmetros Instrumentais do F AAS	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 ANÁLISES REALIZADAS <i>IN LOCO</i>	40
5.1.1 pH.....	40
5.1.2 Condutividade	41
5.1.3Oxigênio Dissolvido (OD)	42

5.1.4 Temperatura	43
5.2 ANÁLISE DE ALCALINIDADE E DUREZA	44
5.3 pH DE SOLOS	47
5.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS	48
5.4.1 Determinação dos Metais em Sedimento	48
5.4.2 Determinação dos Metais em Água.....	50
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
REFERÊNCIAS.....	54
ANEXO A – NORMA TÉCNICA L5.102 CETESB	58
ANEXO B – NORMA TÉCNICA L5.124 CETESB	69
ANEXO C –Análise de pH do Solo, Manual de Métodos de Análise de Solo.....	79

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento ambiental vem se tornando cada vez mais importante na interação homem/natureza, sendo que as atividades antrópicas que têm a maior influência sobre o meio ambiente. O monitoramento ambiental vem avaliar o resultado dessas ações antrópicas sobre os recursos naturais e oferecer dados para subsidiar a elaboração e implementação de políticas públicas ambientais (MATO GROSSO, 2010), para então definir ações que possam melhorar a relação entre as atividades humanas e o meio ambiente.

Este trabalho apresenta uma avaliação química do impacto ambiental em uma área localizada na cidade de Ibiporã, região norte do Paraná, onde ocorreu um acidente grave na madrugada do dia 20 de agosto de 2014. Uma empresa localizada nas proximidades, que fabricava e armazenava produtos químicos voltados à produção de couro, sofreu um incêndio seguido de explosão, que ocasionou vazamento de produtos químicos para uma área que funcionou como uma lagoa de amortecimento. A lagoa evitou que o vazamento desses produtos chegasse até o ribeirão Lindóia, que abastece a cidade de Ibiporã, o que gerou grande preocupação para a comunidade ibiporanense.

São vários os parâmetros que servem para verificar a qualidade do ambiente que sofre a influência humana, levando em conta diretamente corpos hídricos e o solo. Alguns exemplos desses parâmetros são: pH (potencial hidrogeniônico), alcalinidade, dureza, oxigênio dissolvido (OD), temperatura e concentração de metais pesados e etc. Neste trabalho vários parâmetros foram analisados em amostras, principalmente de água, e alguns parâmetros nos sedimentos e o pH do solo nas proximidades da lagoa que é a área de estudo. Os resultados das análises foram comparados com as legislações vigentes quando possível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as condições de um corpo hídrico realizando análises químicas em água, sedimentos e solo, através de alguns parâmetros pré-definidos, em uma lagoa localizada em Ibiporã – PR.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a área de estudo;
- Coletar amostra de água, sedimento e solo de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011);
- Analisar parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, condutividade, alcalinidade, dureza, oxigênio dissolvido (OD);
- Determinar a concentração de Cobre, Chumbo, Cromo, Manganês e Zinco nas amostras de água e sedimento usando a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama - (F AAS).
- Comparar os resultados encontrados com a legislação vigente sobre os limites máximos permitidos dos valores dos parâmetros obtidos;
- Avaliar os impactos ambientais causados pelo acidente na lagoa de amortecimento e a recuperação dos danos após práticas emergenciais adotadas pela empresa.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MONITORAMENTO AMBIENTAL

Cabe ao monitoramento ambiental avaliar o resultado das ações antrópicas sobre os recursos naturais e oferecer dados para subsidiar a elaboração e implementação de políticas públicas ambientais. Desta forma, o monitoramento da qualidade e quantidade da água subsidia a gestão de recursos hídricos, a outorga e o licenciamento de empreendimentos de atividades poluidoras. De forma geral, os dados gerados pelas diferentes temáticas do monitoramento ambiental auxiliam na tomada de decisão pelo gestor público, além de possibilitar o controle social das políticas públicas (MATO GROSSO, 2010).

Pode-se observar como a afirmação acima mostra a importância do monitoramento ambiental, para uma relação “simbiótica” entre as atividades antrópicas e o ambiente, no qual a qualidade de ambos depende um do outro. O monitoramento vem tomar parte na questão de medir a qualidade dessa relação, sendo o objetivo do monitoramento ambiental identificar e avaliar, qualitativa e quantitativamente as condições dos recursos naturais em um determinado momento, assim como as tendências ao longo do tempo (RAMOS; LUCHIARI JÚNIOR, 2014).

3.2 POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO

A poluição é uma alteração ecológica, ou seja, uma alteração na relação entre os seres vivos, proveniente das atividades humanas, que prejudique, direta ou indiretamente, nossa vida, como danos aos recursos naturais, por exemplo, a água e o solo e pode causar impedimentos de atividades econômicas como a pesca e a agricultura (NASS, 2002).

Com essa definição de poluição, é possível afirmar que nem toda a alteração ecológica é considerada poluição, por exemplo, o lançamento de um efluente de uma indústria, contendo pequenas quantidades de um metal pesado qualquer que não afeta a fauna e flora aquática e nem os seres que fazem parte da cadeia alimentar, então esse lançamento não é considerado poluição.

De acordo com Nass (2002), a palavra contaminação é utilizada equivocadamente no sentido de poluição. A contaminação é a presença, num ambiente, de seres patogênicos, que provocam doenças, ou substâncias, em concentração nociva ao ser humano. No entanto, se estas substâncias não alterarem as relações ecológicas ali existentes ao longo do tempo, desse modo não havendo uma alteração ecológica, então esta contaminação não é uma forma de poluição.

Com essas afirmações, pode-se definir que a poluição não atinge diretamente os seres vivos, mas sim impossibilita a utilização de recursos necessários para a vida humana. E a contaminação atinge diretamente o ser humano prejudicando sua saúde.

Diante disto, conclui-se que nem todo o lançamento de efluente em um corpo hídrico é considerado poluição. Isso ocorre quando esse lançamento contém quantidades significantes de possíveis elementos poluidores, e para isso existem limites, presentes em legislações específicas para cada tipo de substâncias potencialmente poluidoras e contaminantes.

No entanto, na Resolução nº 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre o gerenciamento de áreas contaminadas e define valores orientadores de qualidade de solo, há referência basicamente à contaminação, tratando-a como a presença de substâncias químicas no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental (BRASIL, 2009). Assim, serão utilizados os termos contaminante e contaminação no contexto deste trabalho, por avaliar o impacto de uma atividade humana sobre

os recursos naturais, utilizando-se como base padrões estabelecidos, principalmente pela resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005).

3.3 PARÂMETROS PARA O MONITORAMENTO AMBIENTAL

São vários os parâmetros que devem ser considerados para o monitoramento ambiental, entre eles o pH (Potencial Hidrogeniônico), alcalinidade, dureza, concentração de metais pesados, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), temperatura, entre outros. Esses parâmetros estão intimamente ligados à qualidade da água.

A resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) classifica a água em várias categorias, para definir parâmetros de acordo com seu uso preponderante. O corpo d'água a ser analisado neste trabalho se enquadra na classe 3 na categoria de água doce que é destinada para:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário e
- e) à dessedentação de animais.

Os parâmetros que serão tratados a seguir, serão considerados para águas de classe 3, sendo eles pH; Temperatura; Condutividade; OD; Metais pesados, Alcalinidade e Dureza, de acordo com a resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) que 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, quando não houver um valor estabelecido para o parâmetro na resolução citada, serão citadas outras referências.

3.4 CONCEITO DE pH

O termo pH é a representação da escala na qual uma solução neutra e igual a sete indicam uma solução ácida e os maiores que sete indicam uma solução básica. Sendo uma das ferramentas mais importantes e frequentes utilizadas na análise da água e solo. (EMPRESA..., 2011). O pH tem influência direta na qualidade de sistemas aquáticos, para a manutenção da fauna e flora desses sistemas. Uma influência indireta também ocorre, sendo que, em determinados valores de pH ocorre a precipitação de alguns metais pesados e outros elementos tóxicos. (PIVELI; KATO, 2005, apud EMPRESA..., 2011)¹.

Segundo a resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) o pH de água doce de classe 3 deve estar entre os valores de pH entre 6,0 a 9,0.

A utilização de um pHmetro é a maneira mais simples e rápida, para a determinação do pH, conhecida como método potenciométrico.

3.5 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O Oxigênio Dissolvido (OD) é um dos componentes essenciais para a manutenção dos processos da vida aquática em sistemas naturais, sendo indispensável para os seres vivos principalmente os peixes.

Em temperatura ambiente, a água em contato com a atmosfera fica geralmente saturada com oxigênio. O OD pode ser acrescido pelo O₂ produzido pelas plantas aquáticas durante a fotossíntese, sendo que um decréscimo pode ocorrer com o aumento da temperatura das águas ou quando ocorre a eutrofização do corpo hídrico (CLESCERI et al., 1999 apud EMPRESA, 2011)².

¹ 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.

² 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.

Na resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) o valor do OD não pode ser menor que $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, para a manutenção da vida no corpo d'água.

3.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica está relacionada à concentração de íons dissolvidos no corpo d'água, portanto, quanto maior a concentração desses íons dissolvidos, maior o valor da condutividade elétrica. A condutividade elétrica é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica, desse modo, indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (PAIVA; SOUZA, 2010 p.7).

Para esse parâmetro não existe uma referência na resolução nº 357/05 do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), porém em geral a condutividade com valores acima de $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ já indica ambientes impactados. (COMPANHIA..., 2009 p.9)

3.7 TEMPERATURA

A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, influenciando vários parâmetros como pH, por exemplo, condutividade elétrica e OD, sendo necessária a medição simultânea destes parâmetros com a temperatura da água.

Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura em gradientes térmicos e limitações de temperatura para procriação de espécies aquáticas (COMPANHIA..., 2009), variando esse limite de temperatura dependendo da espécie aquática, acima dos quais eles sofrem a morte térmica (organismos superiores) ou a inativação (microrganismos – processo de pasteurização) (VIEIRA, 2010).

Variações de temperatura fazem parte do regime climático normal e corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade. A elevação da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (indústrias canavieiras, por exemplo) e usinas termoelétricas. (COMPANHIA..., 2009).

3.8 ALCALINIDADE

A alcalinidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Constitui-se, portanto, em uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, servindo assim para expressar a alcalinidade de tamponamento da água, ou seja, a condição da água de resistir a variação do pH. Os principais constituintes responsáveis pela alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^-) e hidróxidos (OH^-). A distribuição das três formas de alcalinidade, está intimamente relacionada com o pH como pode ser observado na Tabela 1. (MORAES, 2008)

Tabela 1 - As forma de alcalinidade em função do pH

Variação de pH	Forma de alcalinidade
pH>9.4	Hidróxidos e Carbonatos
8.3 < pH<9.4	Carbonatos e Bicarbonatos
4.4 > pH < 8.3	Somente Bicarbonatos

Fonte: Adaptado MORAES (2008)

Verifica-se assim que a maior parte da alcalinidade dos sistemas aquáticos vem da presença de bicarbonatos. Valores elevados de alcalinidade estão associados a processos de decomposição de matéria orgânica e à alta taxa respiratória de microrganismos, com liberação e dissolução do gás carbônico (CO_2) na água.

Na resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) não existe uma referência para este parâmetro, porém maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg L⁻¹ de CaCO₃, sendo esta a unidade usada para expressão deste parâmetro (MORAES, 2008).

3.9 DUREZA

A dureza da água é a soma de cátions polivalentes, sendo os cátions cálcio (Ca⁺²) e magnésio (Mg⁺²) os principais responsáveis pela dureza na água, e em menor escala, ferro (Fe⁺²/ Fe⁺³), manganês (Mn⁺²), estrôncio (Sr⁺²) e alumínio (Al⁺³), e por esse motivo a dureza é expressa em termos de quantidade CaCO₃, e de acordo com o grau de dureza, expresso em mg L⁻¹. Segundo Moraes (2008) a água pode ser classificada como:

- Mole ou branda: < 50 mg L⁻¹ de CaCO₃;
- Dureza moderada: entre 50 e 150 mg. L⁻¹ de CaCO₃;
- Dura: entre 150 e 300 mg L⁻¹ de CaCO₃ e
- Muito dura: > 300 mg L⁻¹ de CaCO₃.

Com esses dados pode-se observar que com o aumento da presença de CaCO₃, há o aumento da dureza da água. Em corpos d'água com reduzidos teores de dureza a biota é mais sensível à presença de substâncias tóxicas, já que a toxicidade é inversamente proporcional à dureza da água, ou seja, maior a dureza menor o risco de toxicidade. (MORAES, 2008).

Apesar de não existir um parâmetro definido na resolução nº357/05 CONAMA (BRASIL, 2005), há um valor de dureza limitado pelo Ministério da Saúde em sua portaria nº 518/04 para o abastecimento humano o valor de dureza não pode ultrapassar 500 mg L⁻¹.

3.10 METAIS PESADOS

3.10.1 Definição de Metal Pesado

Ao longo das últimas décadas tem sido utilizado o termo “metal pesado”, cada vez mais em várias publicações e na legislação relacionada a riscos químicos e ao uso seguro de produtos químicos. Este termo é frequentemente utilizado ou relacionado como nomeação para metais e semimetais (metalóides), que têm sido associados com a contaminação e potencial toxicidade ou ecotoxicidade. Ao mesmo tempo, as normas legais, muitas vezes especificam uma lista de "metais pesados", para que se aplicam. Essas listas podem diferir de um conjunto de regras para o outro, ou o termo pode ser usado sem especificar quais "metais pesados" são citados. Em outras palavras, o termo "metais pesados" tem sido usado de forma inconsistente. Isto levou à confusão geral sobre o significado do termo. Dessa forma, existe uma tendência de assumir que todos os chamados "metais pesados" têm propriedades altamente tóxicas ou ecologicamente tóxicas. Isto prejudica imediatamente qualquer discussão sobre a utilização de tais metais, muitas vezes sem qualquer fundamentação científica/real. (DUFFUS, 2002)

Em uma pesquisa bibliográfica realizada por Duffus (2002) a pedido da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), as definições de “metais pesados” em relação às propriedades químicas encontradas na literatura foram:

Massa específica: Metais pesados apresentam valores de massa específica, que variam de 3,5 a 7 g cm⁻³. Assim, qualquer ideia de definir "metais pesados" com base na densidade deve ser abandonada.

Massa atômica: Metais pesados apresentam elevada massa atômica, sendo que algumas literaturas possuem como referência o sódio (massa atômica igual a 23), porém outras utilizam metais com massa atômica maior que 40, iniciando com o escândio. Assim, mais uma vez não se encontra nenhuma base consistente para a definição do termo.

Número atômico: Nesse caso existe mais consistência em várias referências uma vez que as definições citam que "metais pesados", são metais

tendo números atômicos acima de 20, ou seja, maior que o número atômico do sódio. O problema de considerar metais com número atômico maior do que o de sódio como sendo "pesado" é que ele inclui os metais essenciais, tais como magnésio e potássio. Isso se opõe à definição com base na densidade, uma vez que inclui elementos de densidade mais baixa utilizada como uma propriedade definida por outros autores.

Em seu levantamento bibliográfico Duffus (2002), conclui que não existe base química para decidir quais metais devem ser incluídos nesta categoria (metais pesados) O que é surpreendente é a persistência do termo e seu uso contínuo na literatura, política e regulamentação, com grande variação de definições que levam à confusão de pensamento, de falha na comunicação, e desperdício de tempo e dinheiro em um debate infrutífero.

3.10.2 Classificação de “Metais Pesados” Por Sua Toxicidade e Eco Toxidade

A classificação de substâncias pode ser muito útil, no que permite a determinação rápida e simples daquelas substâncias que têm propriedades em comum. Por exemplo, álcoois alifáticos são um grupo de compostos com propriedades comuns suficientes para serem agrupados cientificamente e com regularidade. Mas isso não é possível para os metais, embora tenham certas propriedades em comum, cada um deles é um elemento distinto com as suas características físico-químicas que determinam as suas propriedades biológicas e toxicológicas e como ele pode se comportar no ambiente.

No que se refere à toxicidade, a diferenciação entre metais depende das propriedades químicas dos metais e os seus compostos e sobre as propriedades biológicas dos organismos em risco. Assim, a classificação de metais de relevância para a toxicidade deve ser com base em um ou o outro, ou idealmente em ambos. A fim de substituir a terminologia atual com algo melhor para avaliação de toxicidade ou para a consideração dos potenciais efeitos biológicos, é desejável estabelecer uma classificação química adequada de

metais como apresentado na Tabela 2. Tal classificação pode apresentar alguns pontos fracos na prática, dependendo da utilização prevista.

Tabela 2 – Classificação da toxicidade de metais

Grupo	Propriedades químicas biologicamente significantes.
Bloco s	Os íons de metais alcalinos são altamente móveis, formando complexos normalmente só fracos. Biologicamente, eles agem principalmente como eletrólitos em massa. Os terrosos formam complexos mais estáveis e têm papéis funcionais mais especializados como promotores de estrutura e ativadores de enzimas. Nenhum dos grupos tem qualquer propriedade redox significativa biologicamente.
Bloco p	Algumas reações redox limitadas, por exemplo, Pb^{+4} / Pb^{+2} complica a ação destes metais. Eles geralmente formam complexos mais estáveis quando comparados ao bloco s. Os elementos de número atômico mais elevado tendem a ligar fortemente a enxofre, esta é a principal causa da sua toxicidade.
Bloco d	Mostra uma gama extremamente ampla de ambos os comportamentos redox e de formação do complexo. Estas propriedades são a base do seu papel catalítico na ação enzimática.
Bloco f	Os elementos lantanídeos e actinídeos mostram uma ampla gama de comportamento redox e formação de complexo não são biologicamente importantes, mas alguns (o grupo dos actinídeos) podem ser poluentes significativos.

Fonte: Adaptado de DUFFUS (2002)

Podem-se dividir elementos metálicos em quatro grandes categorias: bloco s, bloco p, bloco d de transição, e bloco f (lantanídeos e actinídeos). A Figura 1 relaciona essas categorias e suas propriedades biologicamente significativas. Este esquema é baseado em uma análise de reatividade geral, e pode-se argumentar que ele não consegue enfatizar o suficiente as grandes diferenças entre os íons metálicos em cada uma das diferentes seções.

bloco s		bloco d										bloco p					
1	2											13	14	15	16	17	18
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	bloco f							
* lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
# actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 1 - Tabela periódica dividida em Grupos.
Fonte: Adaptado DUFFUS (2002).

São vários os metais que possuem importância no monitoramento ambiental, sendo apresentados na resolução 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005), com uma lista de metais e seus valores máximos permitidos dissolvidos em água doce de classe III, com alguns podendo ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores máximos permitidos na água para alguns metais

Parâmetros	Valores de concentração máxima/mg L ⁻¹
Alumínio dissolvido	0,2
Chumbo	0,033
Cromo	0,05
Boro	0,75
Cadmio	0,01
Cobalto	0,2
Manganês	0,5
Lítio	2,5
Cobre	0,0130

Fonte: (BRASIL,2005)

A Tabela 4 trás apresenta as concentrações de alguns metais que podem estar presentes no sedimento, segundo CONAMA 344/04.

Tabela 4 - Concentração dos metais /mg kg⁻¹ permitida em sedimentos pela CONAMA 344/04

Metal	Nível I	Nível II
Cadmio (Cd)	0,6	3,5
Chumbo (Pb)	35	91,3
Cobre (Cu)	35,7	197
Mercúrio (Hg)	0,17	0,486
Cromo (Cr)	37,3	90
Níquel (Ni)	18	35,9
Zinco (Zn)	123	315

Fonte: BRASIL (2004)

Sendo que a concentração no Nível I um patamar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. E no nível 2: patamar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso a biota.

3.11 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de elementos metálicos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo (SIA) e permitir estudos de especiação (AMORIM et al., 2008).

Na AAS, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor de analito, e uma vez que a fonte de radiação externa for de frequência apropriada, poderá ser absorvida pelos átomos do analito e promovê-los a estados “excitados”. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

É conhecido que a luz se comporta como um campo elétrico e magnético alternado, interagindo com os elétrons dos átomos podendo ser absorvida por eles. Nesse processo, o átomo passa do estado fundamental para um estado de maior energia denominado “excitado”. Este novo estado atômico é altamente instável e, por isso, de curta duração, retornando ao seu estado fundamental. Quando isso ocorre, a energia em excesso é emitida (liberada) podendo ser igual ou não à energia absorvida inicialmente (SKOOG; et al., 2006).

Átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se a quantidade de átomos presentes no caminho óptico, aumenta-se a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na AAS, fontes especiais de radiação conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda (λ) permitem a determinação específica de elementos (SKOOG et al., 2006).

Um espectrômetro de absorção atômica é dividido em três compartimentos principais: fonte de radiação, sistema atomizador e sistema de detecção (Figura 2).

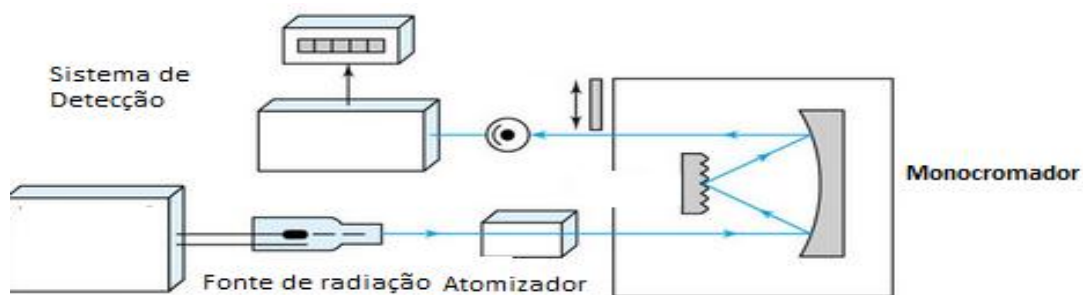


Figura 2 - Esquema simplificado de um Espectrofotômetro de absorção atômica de feixe simples

Fonte: Adaptado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p.254)

A fonte mais comum para medidas de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco (Figura 3), este tipo de lâmpada consiste em um anodo de tungstênio

e de um catodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio à pressão de 1 a 5 torr. O catodo é construído com o metal cuja análise é desejada ou, então, serve para suportar uma camada desse metal (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

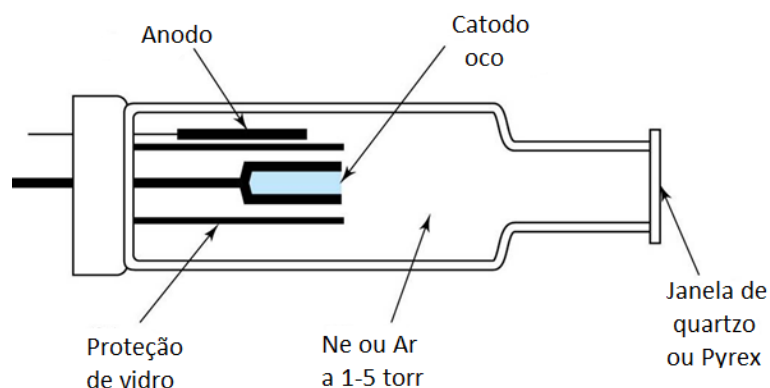


Figura 3 - Esquema de um corte transversal de uma lâmpada de catodo oco
Fonte: HOLLER; SKOOG; CROUCH (2009, p.252)

Diversas lâmpadas de catodo oco estão disponíveis no mercado. Os catodos de algumas consistem de uma mistura de diversos metais, possibilitando a determinação de mais de um único metal.

3.11.1 Atomização por Chama (F AAS)

A F AAS (Flame Atomic Absorption Spectrometer) mede a intensidade da radiação emitida pelos átomos excitados, sendo os mesmos excitados por uma chama.

Um Atomizador por chama comercial típico é o de fluxo laminar, que usa um nebulizador de tubo concêntrico (Figura 4). O aerossol, formado pelo fluxo do oxidante e misturado com o combustível (ar, acetileno ou argônio) e passa por uma série de defletores que remove todas as gotículas da solução exceto as mais finas, sendo que a maior parte da amostra seja coletada no fundo da câmara de mistura onde é drenada para um recipiente de descarte. O aerossol,

o oxidante e o combustível são então, queimados em uma fenda do queimador (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p.246-247).

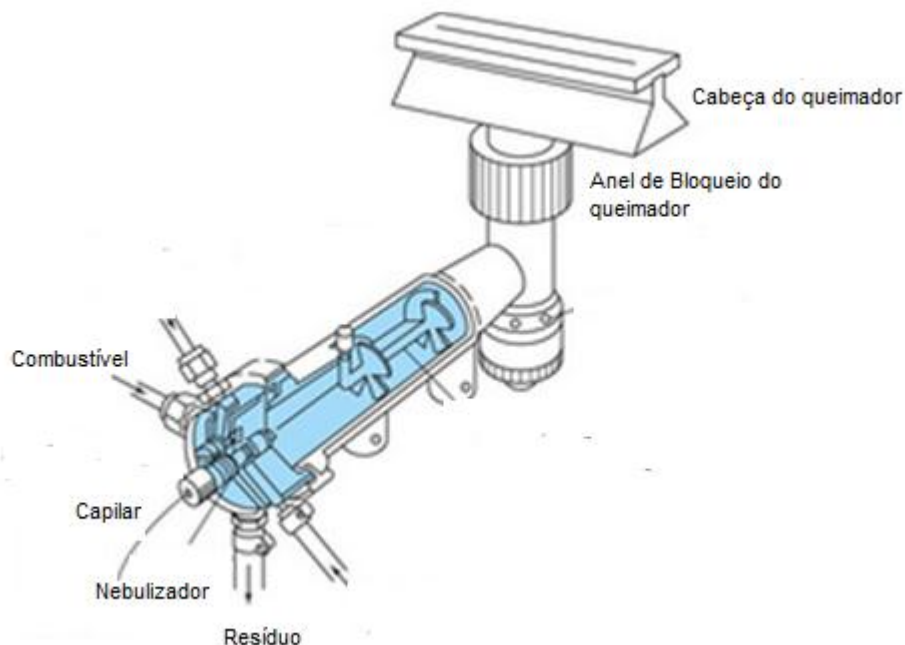


Figura 4 - Queimador de fluxo laminar com nebulizador de tubo concêntrico.
Fonte: Adaptado HOLLER; SKOOG; CROUCH (2009, p.247)

A F AAS é o mais reprodutível de todos os métodos de introdução de amostras líquida. Entretanto, a eficiência de amostragem e, conseqüentemente, a sensibilidade de outros métodos são superiores. Há duas razões principais para a baixa eficiência de amostra: uma grande parte da amostra flui para o dreno e o tempo de residência no caminho óptico é breve. Assim sendo a sensibilidade da F AAS está na ordem de mg L^{-1} (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p.247).

3.12 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Ibioporã possui uma população total de 51.235 habitantes, tem uma área de 297,742 km^2 , representando 0,1506% do estado, 0,0533% da Região Sul do Brasil e 0,0035% de todo o território brasileiro. Localiza-se a

uma latitude 24° 19' 04" sul e a uma longitude 49° 08' 38" oeste, estando a uma altitude de 497 m acima do nível do mar. (INSTITUTO..., 2015).

Ibiporã está localizada na microrregião de Londrina, parte integrada da mesorregião geográfica do Norte Paranaense, situada no terceiro Planalto Paranaense, distante 413 quilômetros de Curitiba e treze quilômetros da cidade de Londrina (Figura 5).



Figura 5 - Localização de Ibiporã no norte do Paraná
Fonte: Adaptado WIKIMEDIA COMMONS (2014)³

Sua economia é diversificada, passando pelo plantio do café, milho, trigo, soja e algodão entre outras culturas da agricultura; na pecuária, tanto de corte como a leiteira, na suinocultura e na piscicultura. O setor industrial está em desenvolvimento no Município, contando com alguns parques industriais ao longo da rodovia BR-369 (INSTITUTO..., 2015).

³ WIKIMEDIA COMMONS. **Paraná MesoMicroMunicip.svg**. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parana_MesoMicroMunicip.svg?uselang=pt>. Acesso em: 18 jan. 2015.

O município está situado na sub-bacia do Rio Tibagi (Figura 6). O Rio Tibagi nasce nos campos gerais, no segundo planalto e é o principal afluente do Rio Paranapanema, percorrendo aproximadamente 550 km. Servem o município: Rio Tibagi, Ribeirão Engenho de Ferro, Ribeirão Lindóia e Ribeirão Jacutinga (INSTITUTO..., 2015).

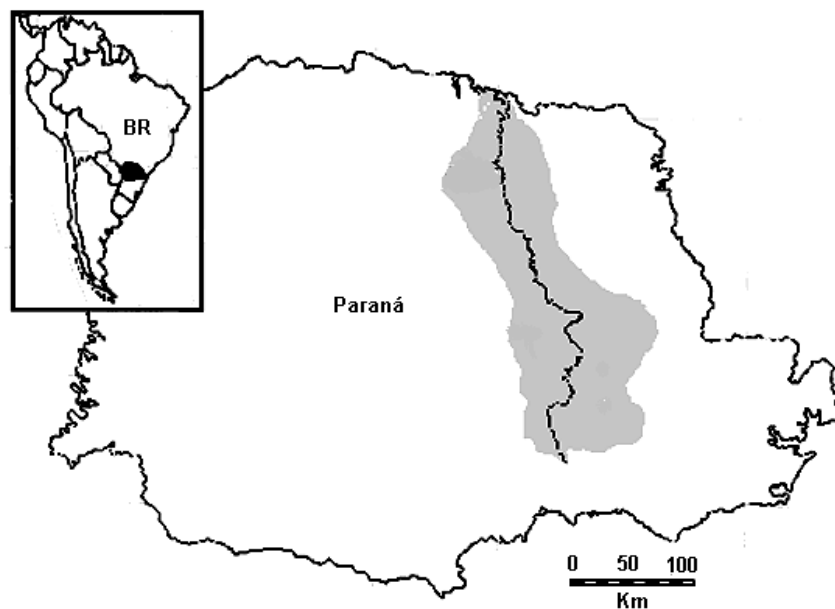


Figura 6 - Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi
 Fonte: PROJETO TIBAGI (2015)⁴

3.12.1 O Acidente na Indústria

Na madrugada do dia 20 de agosto de 2014 ocorreu explosão seguida de incêndio em uma das indústrias, localizada no parque das indústrias de Ibiporã, BR 369. Esta indústria é responsável pela fabricação e armazenamento de produtos químicos voltados para a produção de couro.

⁴ PROJETO TIBAGI. **A bacia do Rio Tibagi: Localização/ O rio clima Vegetação.** Disponível em: < <http://www.uel.br/projetos/tibagi/BACIA.HTM>>. Acesso em: 18 jan. 2015.

Os Bombeiros foram chamados para controlar as labaredas e focos de incêndio, focos esses que estavam precisamente localizados onde continha o maior número de ácido estocado, que foram carregados para fora da empresa, atingindo a galeria de água pluvial, alcançando a lagoa de uma propriedade rural localizada abaixo da indústria (Figura 7), ocasionando a mortandade de peixes. A preocupação das autoridades era a contaminação do Ribeirão Lindóia, que é utilizado para o abastecimento da cidade de Ibiporã, o qual o lago é contribuinte. A lagoa funcionou como uma barreira de contenção amortecendo o impacto de poluente no Ribeirão, não alterando desta forma a qualidade da água do Ribeirão.



Figura 7 - Caracterização do local do acidente
Fonte: Adaptado GOOGLE MAPS (2014)

Eram vários os produtos químicos estocados naquela madrugada na empresa entre eles, ácido acético glacial, ácido fórmico 85%, ácido sulfúrico

69%, ácido sulfônico 96%, soda cáustica 50%, soda barrilha, ácido oxálico, ácido cítrico anidro, ácido adípico e outros (Comunicação pessoal).

Segundo informações de membros da própria indústria o pH do lago chegou a um valor de aproximadamente a zero em poucas horas, devido ao vazamento em torno de 200 toneladas de ácidos. A indústria chegou a utilizar aproximadamente uma tonelada de óxido de cálcio para neutralizar o pH do lago na tentativa de minimizar e recuperar a área, com monitoramento diário do pH.

4 METODOLOGIA

4.1 METODOLOGIA DE COLETA

Todas as coletas foram realizadas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011), com coleta de amostras de água, sedimento e solo no dia 13 de dezembro de 2014.

4.1.1 Coleta de Água

A coleta das amostras de água na lagoa de amortecimento foi realizada ao longo de transectos ortogonais, denominados A (A1, A2, A3, A4 e A5) e B (B1, B2, B3=A3, B4 e B5) (Figura 8), cada um com cinco pontos de coleta, sendo o ponto central comum para ambos. Foram coletadas três amostras em cada ponto com diferentes profundidades (superficial abaixo de 20 cm, coluna d'água e próximo ao sedimento), somando um total de 18 amostras de água. Como o ponto B3=A3, foi realizada somente uma coleta neste ponto.

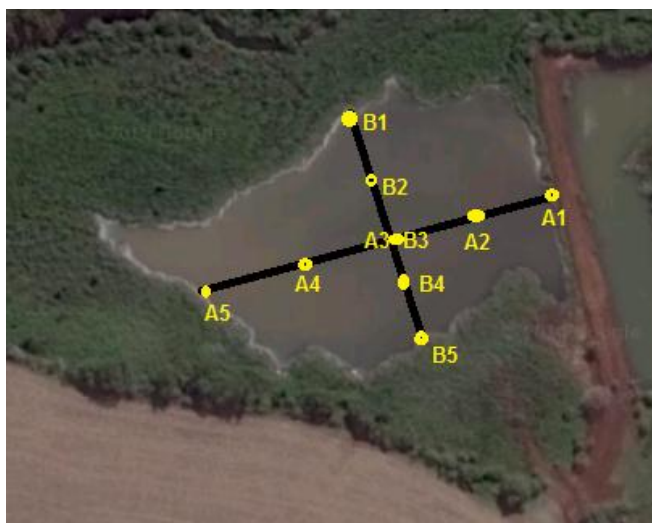


Figura 8 - Pontos de coleta de água e sedimentos
Fonte: Adaptado GOOGLE MAPS (2014)

Para realizar a coleta da água, foi utilizada uma garrafa de Van Dorn, (Figura 9) que geralmente é fabricada em tubos de PVC, mas também podem ser utilizados acrílicos ou aço inox polido, lacradas nas extremidades por tampas de borracha fortes e flexíveis (EMPRESA..., 2011).

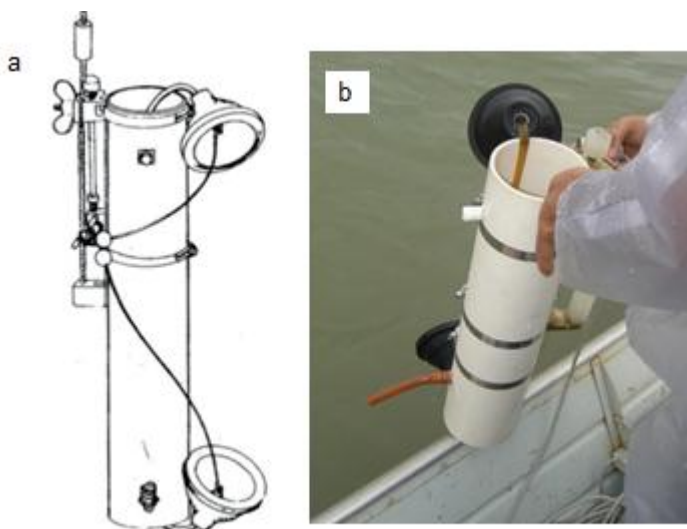


Figura 9 - Esquema de uma Garrafa de Van Dorn

Fonte a: CETESB (1988 apud AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011)

Fonte b : Veredaprojetos⁵

Como a garrafa de Van Dorn pode ser utilizada em qualquer profundidade para corpos d'água, por exemplo, rios, lagos, reservatório e córregos, ela se torna em um dos coletores mais utilizados.

Após a coleta, a água foi transferida para garrafas de polietileno previamente descontaminadas com ácido nítrico 10% v/v por 2 dias. Cada amostra foi transferida para duas garrafas diferentes, sendo uma destinada para análise da alcalinidade e a outra para análise de dureza e de metais. A garrafa contendo água para análise de dureza e metais foi acidificada com ácido nítrico 65% v/v PA até obter valores de pH abaixo de 2 para a preservação da amostra, de acordo com a Guia Nacional de Coleta e Preservação da Amostra (AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011).

⁵ VEREDA. Coleta com garrada de Van Dorn. Disponível em <http://veredaprojetos.com.br/?attachment_id=388>. Acessado em : 13 jun. 2015.

4.1.2 Coleta de Sedimentos

A coleta de amostra de sedimentos foi realizada simultaneamente com a coleta da água, e também nos mesmos pontos de coleta (Figura 8), coletando somente uma amostra no cruzamento dos transectos, onde $A3 = B3$.

A coleta de sedimentos foi realizada com o auxílio de um pegador (draga) Van Veen (Figura 10), que possui um sistema de fechamento formado por uma corda ou corrente e caçamba e semicírculo. A draga foi encapada com plástico aderente para evitar o contato da amostra com as partes metálicas, evitando a contaminação do sedimento por metais. Ao retirar o sedimento da draga, somente a porção central foi coletada como amostra e colocada em sacos plásticos estéreis e devidamente identificados.



Figura 10 - Pegador Van Veen.

Fonte: César Augusto M. Roda (apud AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011)

4.1.3 Coleta de Solo

As amostras de solo foram coletadas nos primeiros 20 cm da superfície em torno da lagoa de amortecimento com auxílio de uma pá de plástico, em quatro pontos localizados o mais próximo possível das extremidades dos transectos A1(S1), A5(S3), B1(S4) e B5(S2). Sendo o ponto de coleta S2 o

caminho percorrido pelo ácido (Figura 11) e em triplicata (1 m de distância cada uma), somando, no total, 12 amostras.



Figura 11 - Pontos de Coleta de amostras de Solo
Fonte: Adaptado GOOGLE MAPS (2014)

Não foi possível coletar as amostras de solo exatamente na direção dos transectos, pela dificuldade de acesso em certos pontos devido à vegetação intensa. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis e devidamente identificadas.

4.2 PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras foram preservadas e armazenadas de acordo com as análises realizadas, seguindo as instruções do Guia nacional de Coleta e preservação de amostra (AGÊNCIA...; COMPANHIA..., 2011), que determina para cada análise as seguintes orientações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Armazenamento e preservação das amostras de acordo com os testes que serão realizados

Testes	Preservação	Armazenamento	Validade
Alcalinidade	resfriamento (gelo)	Refrigeração 4 °C ± 2 ° C	24 horas
pH (Água em campo), Condutividade, temperatura e OD	Não Aplicável	Não Aplicável	Ensaio imediato
Metais Dissolvidos E Dureza	Adicionar HNO ₃ 50% v/v até pH<2, resfriamento (gelo)	Refrigeração 4 °C mais ou menos 2° C	6 meses
Metais e Semitais (Solo e Sedimento)	resfriamento (gelo)	Refrigeração 4°C mais ou menos 2° C	6 meses

Fonte: **AGÊNCIA...; COMPANHIA... (2011)**

Todas as amostras foram preservadas em caixa térmicas com gelo, e no caso para as amostras destinadas a análise de metais, foi adicionado HNO₃ 50% v/v PA até pH menor que 2. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório B 303 de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, sendo armazenadas sob refrigeração.

4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

4.3.1 Análises realizadas *in loco*

Alguns parâmetros físicos químicos das amostras, cujas características não são mantidas com a preservação, devem ser medidos no local de coleta utilizando medidores portáteis (EMPRESA..., 2011).

Desta forma os parâmetros de pH, condutividade elétrica, OD e temperatura foram medidos na lagoa no momento da coleta, com auxílio de um barco, utilizando um pHmêtro digital portátil marca AKS, modelo AK90, um

condutivímetro portátil marca Instrutherm modelo CD-860 e um oxímetro portátil com termômetro acoplado marca Politerm e modelo POL-60.

4.3.2 Análises Realizadas no Laboratório

Para os demais parâmetros, os quais que não foram medidos *in loco* (Dureza, Alcalinidade, pH de solo), 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 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pois o armazenamento de amostra em baixas temperaturas e no escuro previne a ação de microrganismos (EMPRESA..., 2011). É importante sempre observar a validade do armazenamento da amostra de acordo com as análises a serem realizadas (Tabela 5), por exemplo, a alcalinidade tem um prazo de 24 horas para a realização da análise.

Dessa maneira, a alcalinidade foi realizada na manhã posterior a coleta da amostra. Além da alcalinidade foram realizadas as análises de dureza da água e do pH do solo.

4.3.2.1 Análise da alcalinidade total

A alcalinidade das amostras de água foi determinada por titulação pontenciométrica, de acordo com a Norma Técnica L5.102 da CETESB (COMPANHIA..., 1998) (ANEXO - A).

Neste método a evolução da titulação foi descrita por uma curva de titulação, gráfico que representa a variação do pH em função do volume de titulante adicionado. Quando o titulante reage totalmente com o titulado, o ponto de equivalência é atingido (ponto em que todas as espécies estão neutralizadas para uma reação ácido base). Na vizinhança do ponto de equivalência, existe uma zona em que se dá uma mudança brusca de pH.

4.3.2.2 Análise de dureza

A análise de dureza da água foi realizada no dia seguinte da análise da alcalinidade, e a metodologia empregada seguiu a norma técnica vigente L5. 124 da CETESB (COMPANHIA..., 1992) (ANEXO-B), a qual propõe o emprego do método titulométrico com EDTA. Vale lembrar que as amostras de água destinadas a análise de dureza foram acidificadas com ácido nítrico (HNO_3) em pH menor que 2.

Em uma titulação direta, a amostra foi titulada com uma solução-padrão de EDTA, sendo que o titulado foi previamente tamponado com tampão amoniacal em pH 10, no qual o valor da constante de formação condicional para o complexo metal-EDTA é grande e a cor do indicador livre é bem diferente da cor do complexo metal-indicador. Desse modo, o ponto final da titulação foi indicado por uma mudança súbita de cor de rosa para azul.

4.3.2.3 Análise do pH do solo

As amostras de solo foram analisadas em termos de pH em água, Cloreto de Potássio (KCl) e Cloreto de Cálcio (CaCl_2). A metodologia empregada esteve de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (EMPRESA..., 1997) (ANEXO - C).

A determinação de pH em KCl elimina a influência da concentração salina sobre o pH do solo. Quando o pH em KCl se apresenta menor que o pH em água, é um indicativo da presença de alumínio trocável. Por outro lado, o pH em CaCl_2 é considerado uma determinação mais precisa do que o pH em água, representando pela atividade do íons na solução e comumente se revelando muito afetado por pequenas quantidades de sais presentes.

4.3.2.4 Análise de metais

A determinação das concentrações dos metais foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS). Esse equipamento está disponível na UTFPR Câmpus Londrina, modelo S4 AA System da Thermo Scientific.

Os metais avaliados neste trabalho foram o Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Manganês (Mn) e Zinco (Zn). Esses metais foram avaliados por causa da utilização dos mesmos nas atividades industriais e da disponibilidade de lâmpadas do equipamento de F AAS.

4.3.2.4.1 *Preparo das amostras para análise de metais*

As amostras de água foram filtradas antes de serem analisadas por F AAS com a finalidade de determinar Pb, Cr, Cu, Zn e Mn na forma de metais dissolvidos.

Em relação às amostras de sedimento, a secagem dessas amostras foi realizada em estufa com temperatura de 40°C por 72 horas. Após a secagem realizou-se o peneiramento da amostra em malha de poliéster com 75 µm de abertura para homogeneização do tamanho das partículas (LIMA et al., 2001). A digestão das amostras de sedimento foi realizada em digestor de vaso fechado assistido por microondas da marca Titan MPS 16 (Perkin Elmer, EUA), de acordo o manual do fabricante.

Os reagentes necessários para a digestão do sedimento foram HNO₃ 70% e HCl 37% suprapuros. Pesou-se em torno de 0.5 g da amostra, sendo transferida para o *vessel* do digestor com adição de 9,0 mL de HNO₃ e 3,0 mL de HCl. Após a adição dos ácidos na amostra aguardou-se um tempo de 10 minutos antes de fechar o *vessel* e submeter ao procedimento de digestão, com execução do programa de aquecimento do microondas apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Programa de aquecimento de microondas para amostras de sedimento.

Passo	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo de Rampa (min)	Tempo para manter (min)	Potência (%)
1	175	30	5	5	40
2	50	30	1	10	0

Fonte: Manual do Fabricante Titan MPS 16

4.3.2.4.2 Parâmetros Instrumentais do F AAS

O sistema de aquisição de dados foi gerenciado por microcomputador e, como fonte de radiação foram empregadas lâmpada de cátodo oco, chama ar-acetileno e corretor de fundo de deutério. Os parâmetros instrumentais são apresentados na tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros instrumentais do F AAS.

Metal	Comprimento de onda (nm)	Fenda Espectral (nm)	Vazão do gás L min ⁻¹
Pb	283,3	0,5	1,1
Cr	359,3	0,5	4,5
Cu	324,8	0,5	0,9
Mn	279,6	0,2	1,2
Zn	213,9	0,2	1,0

A faixa da curva de calibração utilizada par a análise dos metais variou de 1 mg L⁻¹ à 10 mg L⁻¹ a partir de diluições apropriadas de padrão 1000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich) dos metais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISES REALIZADAS *IN LOCO*

5.1.1 pH

Dentre os parâmetros avaliados neste trabalho, o pH é um dos mais importantes, devido ao derramamento de ácidos que ocorreu no dia 20 de agosto de 2014. Os valores de pH medidos na lagoa são mostrados no Gráfico 1

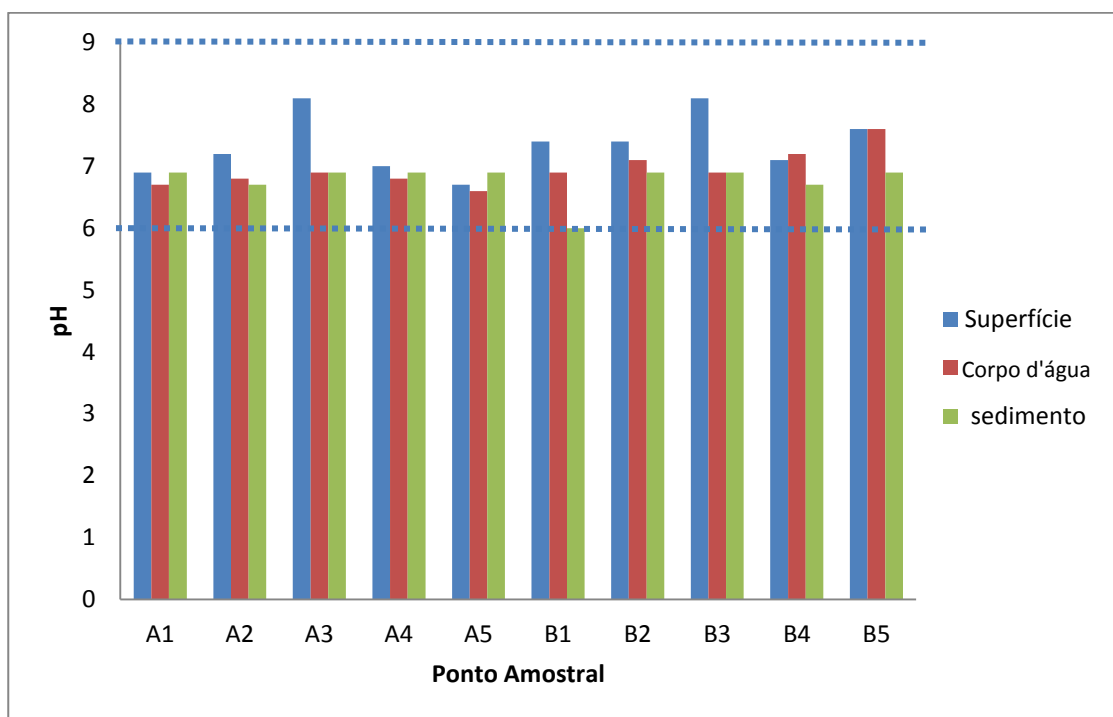


Gráfico 1 - Resultados do pH da água nas três seções do lago medidos in loco. Faixa de valores de pH de 6 a 9 estabelecidos pelo CONAMA 357/05.

Os valores de pH apresentados no Gráfico 1 enquadram-se dentro dos valores exigidos pelo CONAMA 357/05, indicando que a prática adotada pela indústria de corrigir o pH (adição de óxido de cálcio) na lagoa elevou o pH de zero a valores de pH aceitáveis. Esses valores obtidos comparam-se aos valores

encontrados na bacia do ribeirão Lindóia por Araújo (2006), que variaram entre 6,1 e 8,3, e aos valores encontrados por Limberg e Corrêa (2005), que variaram entre 6,5-7,5. No entanto, vale salientar que a topografia, o entorno e outras condições são diferentes deste trabalho.

5.1.2 Condutividade

Apesar de não ser um parâmetro previsto pelo CONAMA, segundo documento da CETESB (COMPANHIA..., 2009), a condutividade aceitável é de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ para águas superficiais. Acima desse valor pode haver uma indicação de poluição do corpo d'água. Os resultados de condutividade são apresentados no Gráfico 2.

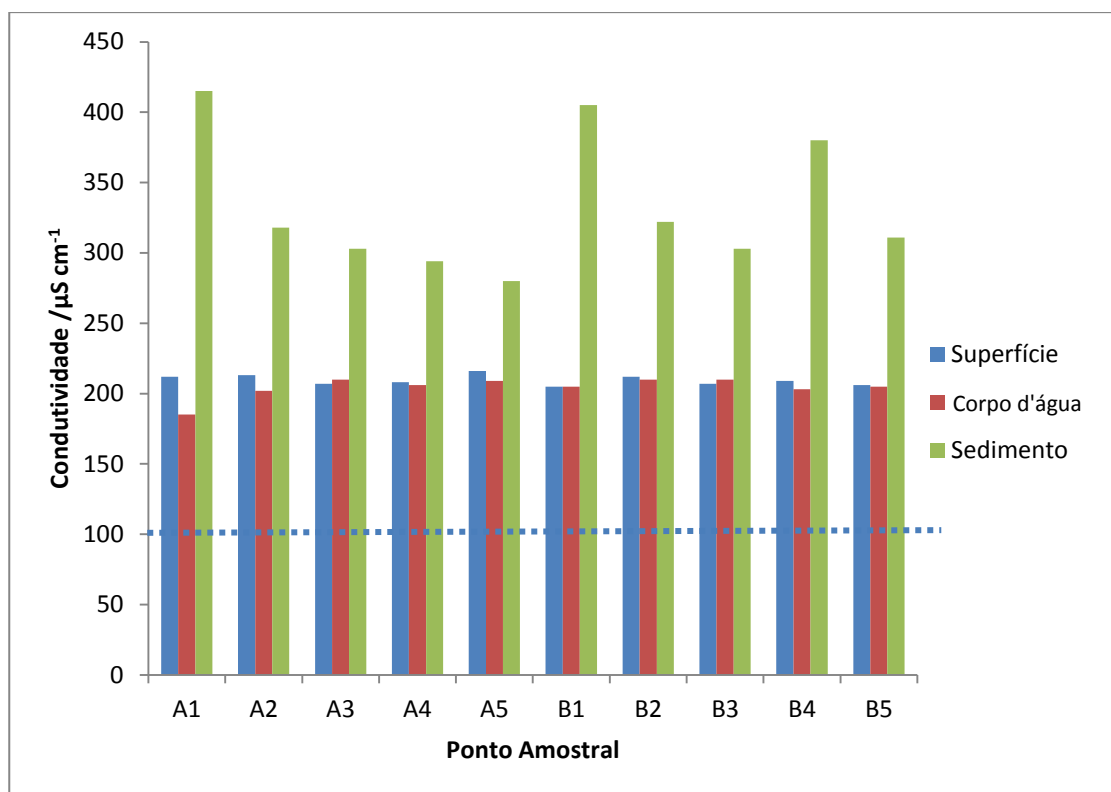


Gráfico 2 - Resultados da condutividade/ $\mu\text{S cm}^{-1}$ da água medidos in loco. Limite máximo de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ recomendado CETESB (COMPANHIA..., 2009).

Todos os valores de condutividade encontrados na lagoa estiveram acima do valor recomendado pela CETESB (COMPANHIA..., 2009), de até $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os íons são levados para o corpo d'água devido às chuvas ou através do despejo de esgotos e efluentes. Por exemplo, substâncias como os alvejantes (água sanitária) possuem íons cloro, que ao serem lançados no sistema tendem a elevar a condutividade. No acidente, houve derramamento de ácidos e de clorito de sódio, ocorrendo provavelmente a lixiviação do solo e do sedimento da lagoa, o que pode ter contribuído significativamente para o aumento da condutividade.

Os valores encontrados para condutividade na água próxima ao sedimento foram mais altos que na superfície e na coluna d'água, provavelmente devido à presença de sais contidos no próprio sedimento que podem formar íons na água intersticial.

Silva (2012) realizou o monitoramento de alguns parâmetros físico-químicos das águas superficiais da zona urbana de Londrina e região, onde também obteve valores altos nas proximidades do acidente, entre 142 e $372 \mu\text{S cm}^{-1}$. Segundo Silva (2012), o motivo pode estar pela proximidade da BR 369, o que confere um caráter comercial importante para suas vertentes, tendo um uso intensificado que pode ter influenciado em seus resultados. Possivelmente o acidente agravou um quadro de alteração/poluição já existente.

5.1.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

Os resultados obtidos para OD medidos na lagoa são apresentados no Gráfico 3.

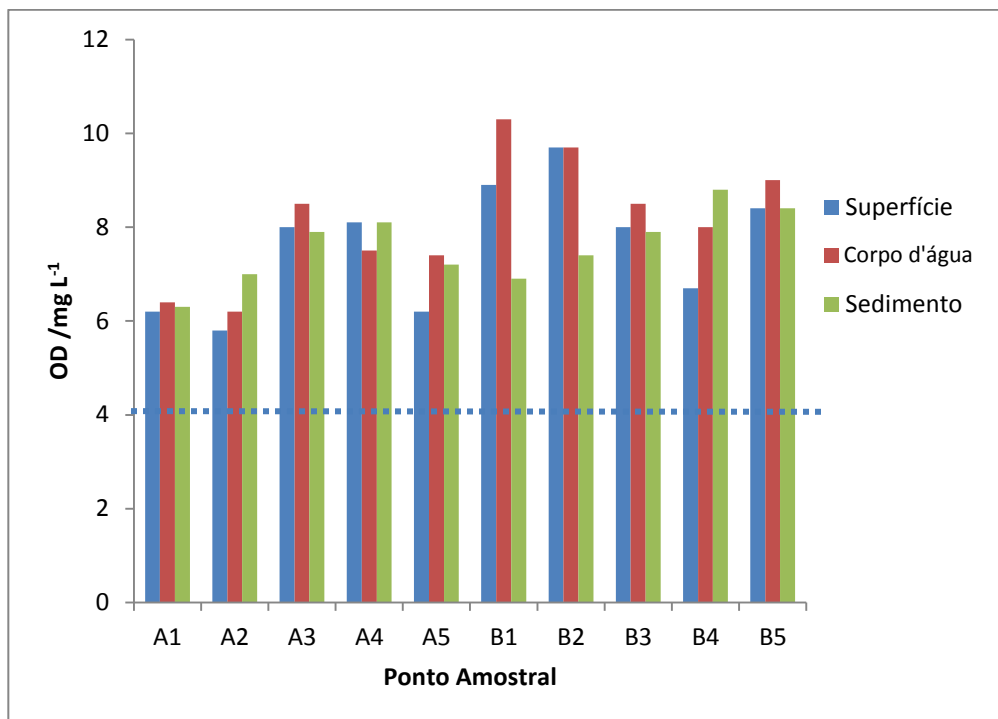


Gráfico 3 - Valores de OD/mg L⁻¹ em água medidos in loco limite mínimo 4 mg .L⁻¹ CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005)

Nos resultados obtidos o OD encontrou-se dentro da normalidade, onde os valores foram maiores que 4,0 mg L⁻¹, de acordo com o CONAMA 357/05 (BRASIL,2005) para a manutenção da vida no corpo d'água. A quantidade de OD obtida torna possível a presença de seres vivos aquáticos na lagoa de amortecimento, e isso ficou evidente pela presença de girinos na lagoa (inspeção visual), indicando a recuperação da área e normalidade do OD.

Silva (2012) também mediu OD na bacia do ribeirão Lindóia, com valores que variaram de 3,48 a 7,56 mg L⁻¹, provavelmente ocasionados pelo lançamento de esgoto não tratado ou matéria orgânica. No caso da lagoa de amortecimento, não havia nenhum caso visível de lançamento de esgoto no local, o que pode ter contribuído, além da recuperação pH, com os altos valores obtidos de OD.

5.1.4 Temperatura

Os valores obtidos para a temperatura na lagoa de amortecimento são apresentados no Gráfico 4.

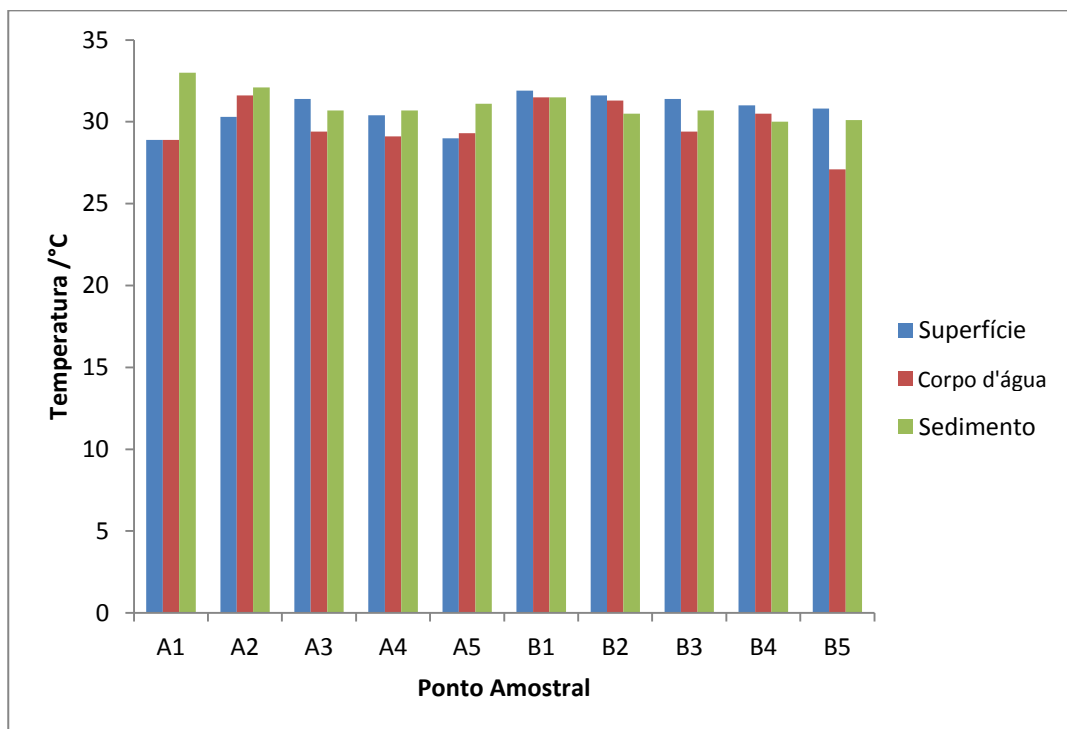


Gráfico 4 - Valores de Temperatura/°C da água medidos *in loco*.

Não foram detectadas diferenças significativas de temperatura no Gráfico 4 entre os compartimentos superfície, coluna d'água e interstício do sedimento. Segundo Silva (2012, p.64) "A temperatura da água se mostra intimamente ligada à velocidade de fluxo, pois os pontos demonstrados como os mais quentes são aqueles que notavelmente estavam em menor velocidade". A lagoa apresenta um ambiente lântico e provavelmente é a razão de se ter encontrado esses valores de temperatura. Vale ressaltar que no dia da coleta a temperatura ambiente estava em torno de 30 °C, entrando na estação do verão, e no horário entre 12:00 e 15:00 horas.

5.2 ANÁLISE DE ALCALINIDADE E DUREZA

A construção da curva de titulação (Figura 12) foi realizada com titulação potenciométrica do carbonato de sódio com solução padronizada de ácido sulfúrico 0,04 M conforme metodologia descrita na Norma Técnica L5.102 da CETESB..

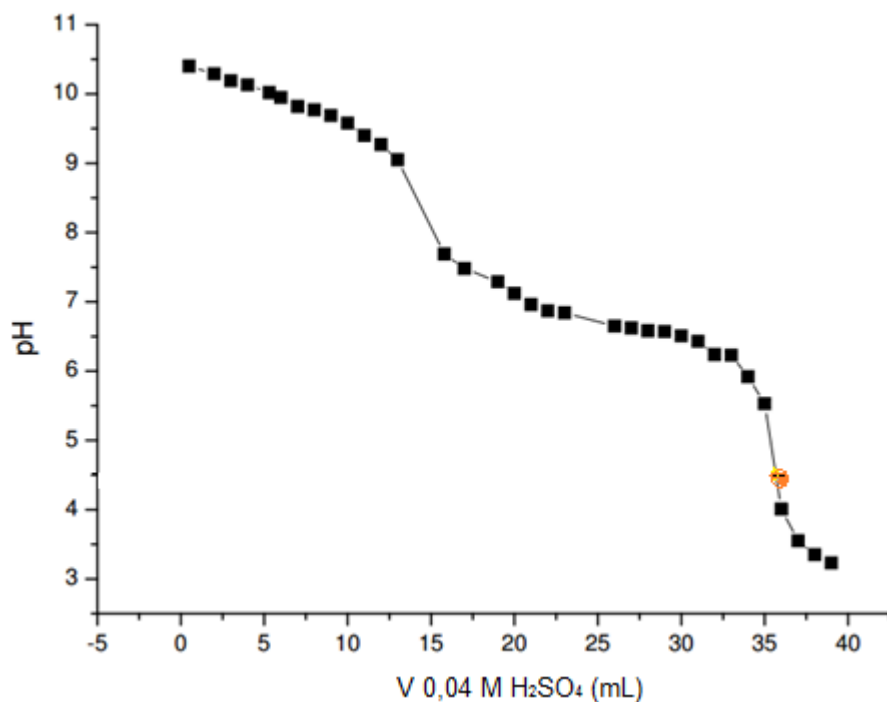


Figura 12 - Curva de titulação obtida para carbonato de sódio com H₂SO₄ 0,04 M.

Através da curva de titulação da Figura 12 foi possível encontrar um pH de 4,5 no ponto de inflexão (ponto laranja mostrado na curva), utilizado na determinação do teste de alcalinidade.

Os resultados da alcalinidade total e dureza total das amostras de água coletadas na lagoa de amortecimento são apresentados no Gráfico 5. Como não houve uma variação grande de pH na água (Gráfico 1) em todos os pontos amostrados na lagoa, foram escolhidos quatro pontos localizados nas extremidades do transectos (A1, A5, B1 e B5) e o ponto central (A3).

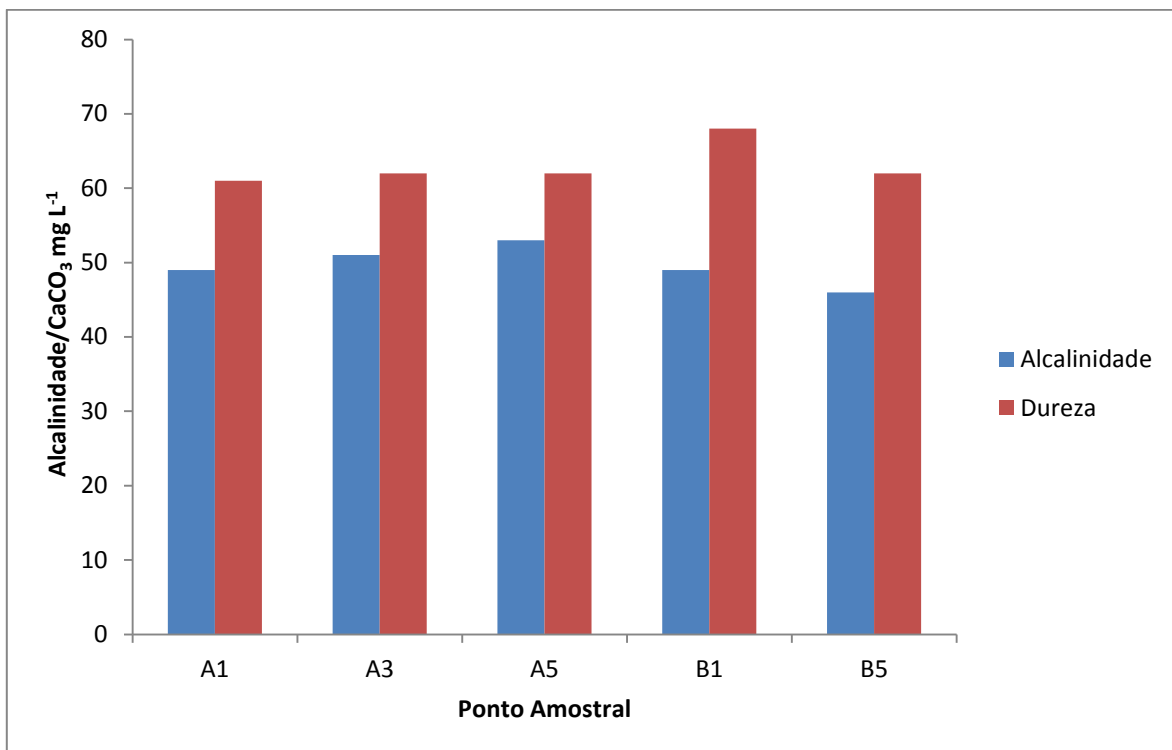


Gráfico 5 - Resultados de Alcalinidade e dureza em valores expressos em CaCO₃/mg L⁻¹.

Os parâmetros alcalinidade total foram encontrados em níveis aceitáveis de acordo com a Portaria n. 518/2004 do Ministério da Saúde, a qual estabelece para alcalinidade e dureza o teor máximo de 500 mg L⁻¹ em termos de CaCO₃.

Os valores da alcalinidade encontrados vão ao encontro com os valores obtidos por Gonçalves (2008), na qual o mesmo realizou um monitoramento nos lagos urbanos de Londrina-PR, e seus valores variaram de 34 a 59,8 mg L⁻¹ CaCO₃. As análises realizadas por Rubilar e Ueda (2013) em Apucarana-PR também estão concordantes, aonde a dureza variou de 90 a 100 mg L⁻¹ CaCO₃, sendo essa uma característica das águas superficiais da região norte do Paraná.

Como os valores de pH da água estiveram abaixo de 8,0 em praticamente todas as amostras, a alcalinidade total provavelmente é devida à presença de bicarbonatos e carbonatos, mas não de hidróxidos, que necessita de um valor de pH maior que 9,0 na água.

Pelos resultados de dureza, a água da lagoa de amortecimento pode ser classificada como dureza moderada (valores de 50 a 150 mg.L⁻¹ de CaCO₃), estando dentro dos valores estabelecidos pelo Ministério da Saúde.

5.3 pH DE SOLOS

Os resultados das análises de pH no solo são apresentados no Gráfico 6. De acordo com os resultados, o comportamento do pH do solo coletado em torno da lagoa de amortecimento não foi distinto do que é observado em solos da região (ALBUQUERQUE et. al. 2003). Em geral, os valores de pH do solo em água foram maiores, e os valores em KCl foram menores, indicando a presença de alumínio trocável.

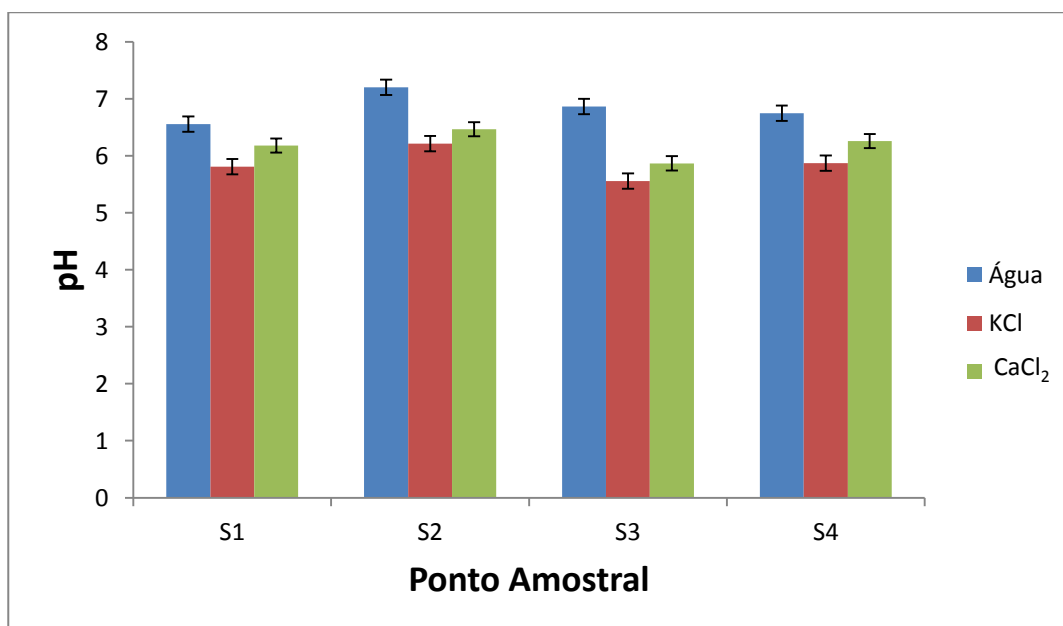


Gráfico 6 - Resultados dos valores do pH encontrados para a amostra de solo.

Os resultados obtidos do pH do solo em água foram concordantes com os valores obtidos por Albuquerque et. al. (2003) que realizou análises do solo na região norte com as mesmas características do solo analisado (latossolo), onde o pH em água variou entre 6,7 e 7,6, o pH em KCl variou entre 5,0 a 6,3.

Cabe ressaltar que a amostra S21 apresentou um pH em torno de 7,0. Essa amostra foi coletada exatamente no caminho que os ácidos percorreram até alcançar a lagoa. As práticas adotadas (adição de óxido de cálcio) para contornar a acidificação após o acidente provavelmente auxiliaram na elevação do pH do solo.

5.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS

Os parâmetros da curva de calibração obtidos para os metais Cu, Zn e Mn determinados por F AAS estão apresentados na Tabela 8. Os outros dois metais, Pb e Cr, não foram determinados por se apresentarem abaixo do limite de detecção da técnica.

Tabela 8 – Parâmetros das curvas de calibração obtidos na análise de metais por F AAS.

Metal	Equação da reta	Correlação linear, R ²
Cu	$y = 0,03441x + 0,0005$	0,9998
Zn	$y = 0,10426 + 0,0324$	0,9920
Mn	$y = 0,05541x + 0,0056$	0,9998

5.4.1 Determinação dos Metais em Sedimento

As concentrações dos metais determinadas por F AAS nas amostras de sedimentos podem ser observadas no Gráfico 7.

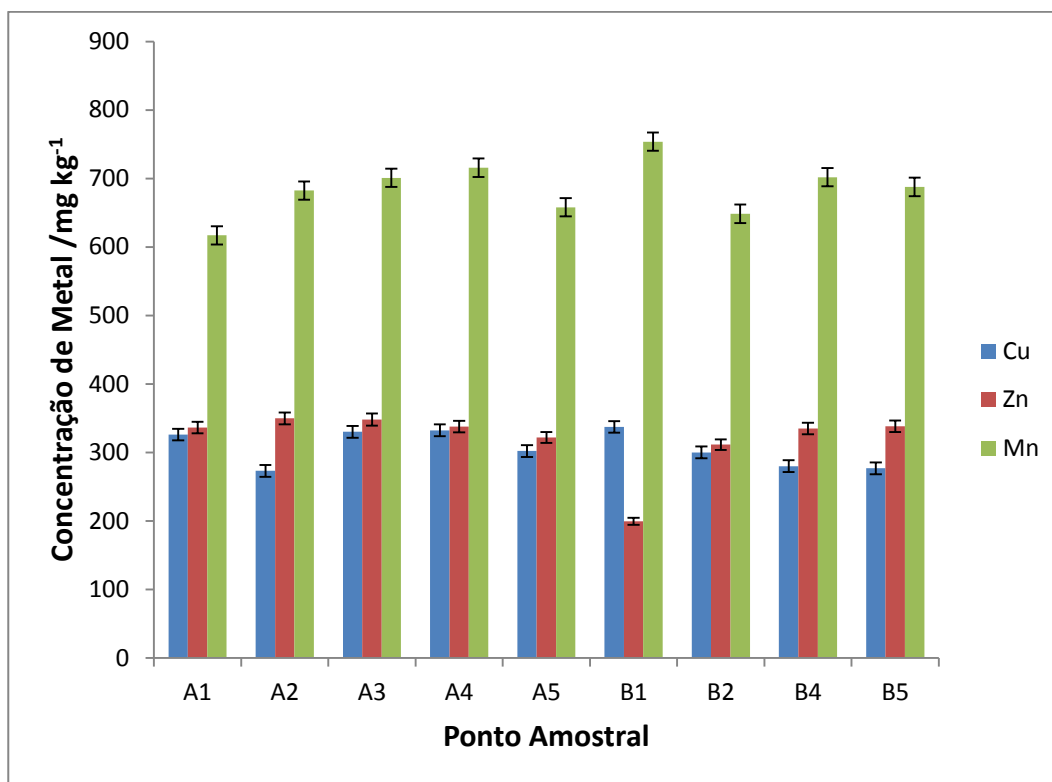


Gráfico 7 - Concentrações dos metais nos sedimentos, em mg kg⁻¹. Faixa de limites estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para Cu: 35,7-197 mg kg⁻¹ e para Zn: 18-35,9 mg kg⁻¹.

De acordo com os resultados, os metais Cu e Zn apresentaram concentrações superiores ao valor máximo permitido pela CONAMA 344/04 (BRASIL, 2004). A alta concentração de Mn obtida pode se explicada pela utilização do mesmo na indústria de couro (COMPANHIA..., 2012a). Infelizmente não há um valor contemplado no CONAMA para esse metal. Provavelmente o manganês pode acumular-se em alguns organismos, como algas, moluscos e alguns peixes, mas a biomagnificação na cadeia alimentar parece não ser significativa, pois a bioacumulação do Mn é maior em níveis tróficos inferiores do que em superiores. Flynn et.al.(2007), cita que valores de concentração entre 300 e 500 mg. Kg⁻¹.é considerado poluente ao meio ambiente, dessa forma existe a contaminação de Mn no sedimento da lagoa de amortecimento

Em relação às concentrações de zinco e cobre, por estar acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA, um provável efeito adverso à biota aquática

da lagoa de amortecimento pode ocorrer. Devido a localização da lagoa de amortecimento ser próxima de uma área urbano-industrial e dentro de uma propriedade agrícola, a alta concentração desses metais no sedimento provavelmente é devida ao uso de agrotóxicos e insumos agrícolas (COMPANHIA ... , 2012b).

Nas proximidades da empresa onde ocorreu o acidente existe um grande armazém de agrotóxicos e de embalagens usadas (logística reversa) para fins de tratamento. A concentração de Cu pode ser explicada por outras atividades presentes na região como a fabricação de encanamentos utilizando o este metal e também o mesmo e utilizada na indústria de couro para fins de preservação (COMPANHIA..., 2012c).

5.4.2 Determinação dos Metais em Água

As concentrações de metais determinadas nas amostras de água são apresentadas no Gráfico 8.

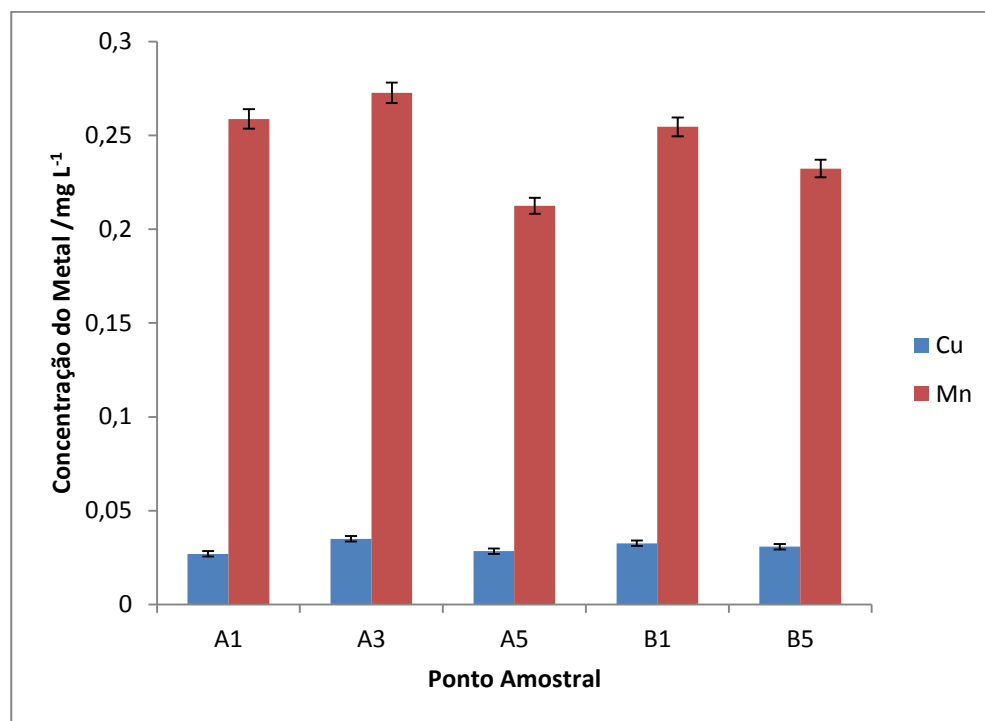


Gráfico 8 - Concentrações dos metais em mg L⁻¹ nas amostras de água superficial.

A concentração de Cu dissolvido na água superficial foi o dobro da quantidade permitida pelo CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), que é de 0,0130 mg L⁻¹. Já as concentrações obtidas para o metal Mn, considerando água doce de classe III, apresentaram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA, que é de 0,5 mg L⁻¹. No entanto, se fosse para águas doces classificadas como classe I, que são destinadas principalmente para o consumo humano, esse valor estaria mais do que o dobro do permitido, de 1 mg L⁻¹. Em relação aos metais Cr, Pb e Zn, as concentrações foram encontradas abaixo do limite de detecção da técnica (F AAS).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que em ambiente natural a água contém, geralmente, diversos componentes provenientes do meio ambiente ou que também pode ser introduzido por atividades antrópicas. No caso deste trabalho o acidente pode ter provocado ou aumentado a contaminação da lagoa de amortecimento na região industrial de Ibiporã-PR. Através dos resultados obtidos e comparados com legislação vigente e recomendações da CETESB, conclui-se que houve uma recuperação temporária da área, havendo o ressarcimento de parâmetros importantes para a vida aquática do local como o OD, pH, dureza e alcalinidade. Vale ressaltar que a correção desses parâmetros são essenciais para a manutenção da biota do lago.

Em relação à condutividade, os altos valores encontrados podem ser devidos ao próprio sedimento, que está em equilíbrio heterogêneo com o corpo d'água, promovendo uma pequena solubilidade de íons, proporcionando um aumento da condutividade. Outro fator que pode ter contribuído é a adição de óxido de cálcio para contornar o problema do pH extremamente baixo.

As análises dos metais indicaram a possível influência da indústria envolvida no acidente em relação aos três metais que deram resultados alterados, mais que o dobro do permitido pelo CONAMA. Dois dos metais (Cu e Mn) são utilizados diretamente pela indústria de couro (Mn e Cu). A indústria em questão é fornecedora de produtos químicos para indústrias de curtume.

A concentração alterada de Zn no sedimento pode estar ligada à lixiviação do solo ocorrida no caminho que o ácido percorreu. Outra explicação pode ser pela presença de uma indústria de insumos agrícolas nas proximidades da lagoa de amortecimento, podendo ser uma das fontes de contaminação indireta.

Neste trabalho não foi possível a determinação de Cr e Pb, metais dignos de investigação para uma melhor avaliação do impacto ambiental. Como a técnica de F AAS não é a indicada para análise de metais em nível de traço,

como Pb, Cd, Cr, As, Se, Hg. Recomenda-se a determinação desses metais considerados tóxicos por técnicas apropriadas, como a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) ou pela espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Concluindo, altas concentrações de metal podem, em um futuro próximo, trazer consequências graves à biota local como mutações genéticas e alterações na cadeia alimentar na microrregião (LIMA, 2013), necessitando de um monitoramento contínuo e por um longo período de tempo, com a necessidade das análises da biota do local. As medidas adotadas pela indústria para remediação do local impactado pelo acidente têm auxiliado na recuperação do meio ambiente. No entanto, esse tipo de acidente deve ser evitado através de instalações industriais adequadas e com treinamento de recursos humanos na prevenção de acidentes, pois nem sempre é possível recuperar o meio ambiente dos danos causados pelas atividades antrópicas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. Brasília – DF, 2011.

AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, nº 7, 2008.

ARAUJO, P. R. **Interação hidrogeoquímica e geografia da saúde na bacia hidrográfica do Ribeirão Lindóia, zona norte de Londrina**. 136f Dissertação (Mestrado em Geografia Física), Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Pr. Londrina, 2006.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 344 de 25 março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 de março de 2004

BRASIL. Resolução CONAMA 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 República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 de março de 2005

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 31 de dez. de 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Norma Técnica L5.102 CETESB. **Determinação de alcalinidade em água: Método da Titulação potenciométrica até pH pré-determinado método de ensaio**. Out. 1992

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Norma Técnica L5.124 CETESB. **Determinação de dureza total em água: Método Titulométrico do EDTA método de ensaio**. Maio 1998.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo, 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de informação toxicológica**: Manganês. São Paulo, 2012a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de informação toxicológica**: Zinco. São Paulo, 2012b

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de informação toxicológica**: Cobre. São Paulo, 2012c

ALBURQUEQUE, J. A. et al. Relação de Atributos do Solo Com a Agregação de um Latossolo Vermelho Sob Sistemas de Preparo e Plantas de Verão Para Cobertura do Solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 29, p.415-424, Brasil 2005

DUFFUS, J.H. Heavy metals: A mean-ingless term ?. **Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, 2002. p. 793-807.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico – química da água**. Colombo-PR, 2011.

FLYNN, M. N. et. al. Análise da Contaminação de Sedimento por Metais Pesados - Ribeirão Do Meio - Socorro – SP. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL,8., 2007, Caxambu. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://www.seb-ecologia.org.br/viiiiceb/pdf/642.pdf>>. Acesso em: 21 Jun. 2015

GONÇALVES, G. W. P. S. **Urbanização e qualidade da água**: monitoramento em lagos urbanos de Londrina-PR. 2008. 191f. Dissertação (Mestrado em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento). Universidade Estadual de Londrina - PR, Londrina, 2008.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman,2009

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTÁTICA. **Cidades@**. Disponível em: < <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=410980>>. Acesso em: 19 de jan.2015

LIMA, D. P. **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados na Água e nos Peixes da Bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia**,

Brasil.2013. 147f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical). Programa de Pós Graduação em Biodiversidade Tropical. Universidade Federal do Amapá, Macapá – AP.

LIMA, M. C. et al. Especificação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (Sc) Pelo Método Tessier. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, 2001.

LIMBERGER L.; CORRÊA, G. T. Diagnóstico ambiental do ribeirão Lindóia (Londrina-PR). Aspectos físicoquímicos e bacteriológicos. **Revista eletrônica da associação de geógrafos brasileiros**. Seção Três Lagoas - MS, vol. 2, nº 2, ano 2, 2005.

MATO GROSSO. Secretária do Meio Ambiente. **Coleção Monitoramento Ambiental**. Mato Grosso, 2010. Disponível em: <http://www.sema.mt.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=452:colecacao-monitoramento-ambiental&catid=275:destaques&Itemid=390>. Acesso em: 05 jan. 2014.

MORAES, P. B. **Tratamento Físico Químico de Efluentes Líquidos**. São Paulo, 2008.

NASS, D. P. O Conceito de Poluição. **Revista Eletrônica de Ciências**, São Carlos, n.13, nov. 2002. Disponível em: <http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_13/poluicao.html>. Acesso em: 20 dez.2014.

PAIVA, L. C.; SOUZA, A. O. de. Avaliação de alguns parâmetros físico-químicos da água do Rio Riachão no município de Caatiba – BA. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiás, v. 6, n. 9, 2010.

RAMOS, N. A.; LUCHIARI JUNIOR, A. **Monitoramento ambiental**. Disponível em: < http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_73_711200516719.html>. Acesso em: 05 jan. 2014

FLYNN, M. N. et. al. Análise da Contaminação de Sedimento por Metais Pesados - Ribeirão Do Meio - Socorro – Sp. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 8, 2007, Caxambu-MG. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://www.seb-ecologia.org.br/viiiceb/pdf/642.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2015

RUBELAR, C. S.; UEDA, A. C. Análise Físico-Química de Águas do Município de Apucarana – Pr. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 4.,2013, Salvador- Ba. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2013/VIII-027.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2015

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da química analítica**. 8 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006

SILVA, G. M. F. **Zoneamento urbano e qualidade hídrica: monitoramento de alguns parâmetros físico-químicos das águas superficiais da zona urbana de Londrina – PR**. 2012. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de bacharel em Geografia)- Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

VIEIRA, M. R. **Os principais parâmetros monitorados pelas sondas multiparâmetros são: pH, condutividade, temperatura, turbidez, clorofila ou cianobactérias e oxigênio dissolvido**. Fev. 2010. Disponível em: <http://www.agsolve.com.br/news_upload/file/Parametros%20da%20Qualidade%20da%20Agua.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2015.

ANEXO A – NORMA TÉCNICA L5.102 CETESB

**NORMA TÉCNICA****L5.102**Out/1992
10 PÁGINAS

Determinação de alcalinidade em águas - método da titulação potenciométrica até pH pré determinado: método de ensaio

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

CETESB	DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE EM ÁGUAS MÉTODO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA ATÉ pH PRÉDETERMINADO Método de ensaio	L5.102 Out/92
--------	--	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documentos complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	5
Anexo A - Curva de titulação potenciométrica.....	9
Anexo B - Referências bibliográficas.....	10

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método potenciométrico de determinação de alcalinidade em amostras de águas de abastecimento público, águas naturais, efluentes domésticos e industriais.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de alcalinidade em concentrações a partir de 1 mg/L em CaCO₃.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Norma CETESB L5.145 - Determinação de pH em águas - Método eletrométrico.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições 3.1 e 3.2.

3.1 Alcalinidade à fenolftaleína

É a medida do teor de hidróxidos e de carbonatos alcalinos cáusticos da amostra, expressa em termos de CaCO₃.

3.2 Alcalinidade ao metil-orange ou alcalinidade total

É a medida do teor de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos da amostra, expressa em termos de CaCO₃.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

- 4.1.1 Béquero, vidro borossilicato, 250 mL.
- 4.1.2 Pipetas volumétricas, classe A, volumes diversos.
- 4.1.3 Pipetas volumétricas, classe B, volumes diversos.
- 4.1.4 Balões volumétricos, classe A, volumes diversos.
- 4.1.5 Balões volumétricos, classe B, volumes diversos.
- 4.1.6 Bureta, 50 mL, classe A.
- 4.1.7 Microbureta, 10 mL, classe A.
- 4.1.8 Potenciômetro.
- 4.1.9 Agitador magnético.
- 4.1.10 Barra magnética.

4.2 Reagentes

Nota: Água destilada isenta de CO₂. Destilar e desionizar a água: fervê-la por 15 minutos no momento do uso, e deixá-la esfriar até a temperatura ambiente. A água deverá ter pH > 6,0 e condutividade inferior a 2 µsiemens/cm.

4.2.1 Solução de carbonato de sódio aproximadamente 0,05 N

Secar 3 a 5 g Na₂CO₃, padrão primário, a 250°C por 4 horas, e esfriar em dessecador.

Pesar 2,5 ± 0,2 g (precisão ± 0,001 g). Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 mL, e completar o balão com água destilada e desionizada até a marca.

$$\text{Normalidade Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{peso de Na}_2\text{CO}_3}{53,00}$$

4.2.2 Ácido sulfúrico 0,1 N, padronizado

Diluir 3,0 mL de H₂SO₄, conc., p.a., a 1 000 mL com água destilada e desionizada.

Padronização:

Num béquer colocar 40 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 60 mL de água destilada e desionizada.

Titular potenciométricamente com a solução de ácido sulfúrico 0,1 N até pH aproximadamente 5.

Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada e desionizada, recolhendo a água de lavagem no mesmo béquer.

Ferver por 3-5 minutos, cobrindo o béquer com um vidro de relógio.

Esfriar até a temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

Continuar a titulação até o pH do ponto de inflexão (determinado através de curva de titulação potenciométrica - Anexo A).

4.2.3 Ácido sulfúrico 0,02 N padronizado

Diluir 200 mL de ácido sulfúrico 0,1 N (4.2.2) a 1 000 mL com água destilada e desionizada e completar até a marca.

Padronização:

Num béquer colocar 15 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 85 mL de água destilada e desionizada.

Titular potenciometricamente com a solução de ácido sulfúrico 0,02 N até pH aproximadamente 5.

Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

Esfriar até a temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

Continuar a titulação até o pH no ponto de inflexão (determinado através de curva de titulação potenciométrica - Anexo A).

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

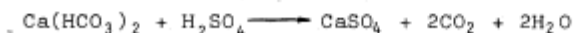
5.1 Princípios gerais

A alcalinidade é uma propriedade global da água, e só pode ser interpretada em termos de substâncias específicas conhecendo-se a composição da amostra; por isso, costuma-se desprezar a contribuição de outros sais à alcalinidade e considerá-la como devida apenas a hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, que são os principais responsáveis pela mesma na água. As alcalinidades à fenolftaleína e total são determinadas por titulação da amostra com solução de ácido forte até pontos de equivalência preestabelecidos.

O pH do ponto de equivalência estabelecido na titulação durante a determinação da alcalinidade à fenolftaleína é 8,3, que é o pH em que começa a aparecer CO₂ livre, quando ocorrem as seguintes reações:



e em seguida:



O pH do ponto de equivalência estabelecido na titulação durante a determinação da alcalinidade total é em torno de 4,5, e depende não só da concentração de CO₂ como também da própria alcalinidade; é o pH em que começa a aparecer um excesso de ácido forte, quando ocorrem as seguintes

tes reações:



Conforme a alcalinidade da própria amostra são sugeridos os pH dos pontos de equivalência constantes da Tabela 1. Do exposto se tem que podem ser aplicadas as relações constantes do item 6.1.3 para determinar as concentrações de OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- em termos de CaCO_3 .

TABELA 1

pH final	Volume gasto (mL) até o referido pH
4,9	3,0
4,6	15,0
4,3	50,0
4,5	se a amostra é complexa, contenha silicato e fosfa- tos ou despejo industrial

5.2 Princípio do método

Os íons OH^- resultantes da dissociação ou da hidrólise de substâncias são neutralizados com ácido, por titulação potenciométrica até pH final predeterminado. O pH final é determinado conforme a natureza da amostra.

5.3 Interferentes

5.3.1 Sabões, materiais graxos, sólidos em suspensão e precipitados interferem porque causam resposta lenta do eletrodo de vidro.

5.4 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de alcalinidade em águas são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.5 Procedimento

5.5.1 Para alcalinidades superiores a 20 mg/L CaCO_3

5.5.1.1 Num béquer de 250 mL colocar 100 mL de amostra que esteja à temperatura ambiente, retirada do frasco de coleta no momento do uso para minimizar a exposição ao ar, e sem agitação do frasco. Não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

5.5.1.2 Medir o pH da amostra (consultar L5.145 - Determinação de pH

em águas - Método eletrométrico).

Nota: Se o pH da amostra for inferior a 8,3, omitir o item 5.5.1.3.

5.5.1.3 Titular a amostra com solução de ácido sulfúrico 0,02 N (4.2.3) até pH 8,3. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto, F.

5.5.1.4 Continuar a titulação até pH final indicado pela Tabela 1. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante, e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto, T.

Nota 1: O volume de titulante consumido deve ser da ordem de 15 a 40 mL, podendo-se para tanto empregar volume adequado de amostra ou empregar titulante mais concentrado (ácido sulfúrico 0,1 N).

Nota 2: Se a alcalinidade encontrada for de até 20 mg/L CaCO₃, repetir a determinação conforme item 5.5.2.

5.5.2 Para alcalinidades inferiores a 20 mg/L CaCO₃:

5.5.2.1 Num béquer de 250 mL colocar 100 mL de amostra, que esteja à temperatura ambiente, retirada do frasco de coleta no momento do uso para minimizar a exposição ao ar, e sem agitação do frasco. Não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

5.5.2.2 Titular a amostra com solução de ácido sulfúrico 0,02 N (4.2.3) até pH 4,3 a 4,7, utilizando microbureta. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante, e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto (V₁) e o pH exato.

5.5.2.3 Continuar a titulação, adicionando titulante com cuidado, até baixar o pH de exatamente 0,3 unidades. Anotar o volume total, V₂, e o pH exato.

6 RESULTADOS

6.1 Expressões dos resultados

6.1.1 A expressão da alcalinidade acima de 20 mg/L é:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{V \times N \times 50.000}{V_{AM}}$$

onde:

V = volume em mL de ácido gasto na titulação até pH predeterminado, podendo ser F ou T.

N = normalidade do ácido empregado

V_{AM} = volume de amostra, em mL.

Nota: Mencionar o pH final e a temperatura.

6.1.2 As alcalinidades relativas a hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos são calculadas conforme a Tabela seguinte:

TABELA 2 - Relações de alcalinidades

Resultado da titulação	Alcalinidade de hidróxidos, mg/L CaCO ₃	Alcalinidade de carbonatos, mg/L CaCO ₃	Alcalinidade de bicarbonatos, mg/L CaCO ₃
F = 0	0	0	T
F < 1/2 T	0	2F	T - 2F
F = 1/2 T	0	2F	0
F > 1/2 T	2F - T	2(T - F)	0
F = T	T	0	0

F = Alcalinidade até pH 8,3

T = Alcalinidade até pH final.

6.1.3 A expressão da alcalinidade igual ou abaixo de 20 mg/L é:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{(2V_1 - V_2) \times N \times 50.000}{V_{AM}}$$

onde:

V₁ = volume de ácido gasto na titulação até pH predeterminado, em mL

V₂ = volume de ácido gasto na titulação até pH anterior menos 0,3 unidades, em mL

N = normalidade do ácido empregado

V_{AM} = volume de amostra, em mL

Nota: Mencionar o pH final e a temperatura.

6.1.4 O resultado é expresso em número inteiro.

6.2 Precisão e exatidão

6.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, é difícil estabelecer a precisão do método em virtude da grande variedade de características das amostras, e das alterações que podem ocorrer na amostra quando coletada ou manuseada.

6.2.2 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, na faixa de 10 a 500 mg/L, quando a alcalinidade é devida unicamente a carbonatos e bicarbonatos, pode-se obter um desvio-padrão de 1 mg/L. 40 analistas em 17 laboratórios analisaram amostras sintéticas contendo bicarbonato em quantidades crescentes de 120 mg/L CaCO_3 , usando a técnica da curva de titulação potenciométrica, com o pH final de 4,5, obtendo desvio-padrão de 5 mg/L e um erro sistemático de 9 mg/L (menor que o valor real).

6.2.3 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, soluções de carbonato de sódio em concentrações equivalentes a 80 e 65 mg/L CaCO_3 , quando analisadas por 12 laboratórios, usando a técnica da titulação potenciométrica até pH pré-determinado, apresentaram desvio-padrão de 8 e 5 mg/L, respectivamente, com um erro sistemático não significativo.

6.2.4 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, quatro laboratórios analisaram seis amostras, contendo uma alcalinidade total de aproximadamente 1000 mg/L. Em CaCO_3 , com proporções variadas de carbonato/bicarbonato, usando o método titulométrico e o pH final sendo identificado potenciometricamente e colorimetricamente. O desvio-padrão total foi 40 mg/L, e a diferença entre os dois procedimentos foi não significativa.

ANEXO A - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Num béquer colocar 15 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 85 mL de água destilada e desionizada. Medir o pH potenciométricamente. Adicionar solução de ácido sulfúrico 0,02 N padronizado (4.2.3) em porções de 0,5 mL aproximadamente, de tal forma que a variação do pH seja menor ou igual a 0,2 unidades a cada incremento. Após cada adição misturar bem (com agitador magnético). Quando a leitura estiver constante, desligue a agitação, espere estabilizar e anote o valor do pH. Prossiga com as agitações até alcançar um pH de 4,3 ou menor. Construa a curva de titulação plotando o pH observado (no eixo das ordenadas), contra o volume acumulado, em mL (no eixo das abcissas), para determinar os pontos de inflexão e os respectivos pH.

/ANEXO B

ANEXO B - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª ed. New York, APHA; AWWA, WPCF, 1985.
- B-2 ASTM - Annual book of ASTM standard. Philadelphia, 1975, vol. 31.
- B-3 AZEVEDO NETTO, J.M. - Tratamento de águas de abastecimento. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1966.
- B-4 PIERCE, W.C.; HAENISCH, E.L. & SAWYER, D.T. - Quantitative analysis, 4ª ed., New York, c 1958.
- B-5 SAWYER, C.N. & Mc CARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2ª ed., New York, Mc. Graw-Hill Book Co., c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).
-

ANEXO B – NORMA TÉCNICA L5.124 CETESB

**NORMA TÉCNICA**

L5.124

Mai/1992
9 PÁGINAS

Determinação da dureza total em águas - método titulométrico
do EDTA: método de ensaio

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

CETESB	DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL EM ÁGUAS MÉTODO TITULOMÉTRICO DO EDTA	L5.124
	Método de ensaio	MAI/92

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	6
Anexo - Referências bibliográficas.....	9

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de dureza em amostras de águas naturais e de águas de abastecimento, efluentes domésticos e industriais e águas de mar, com as modificações apropriadas para cada caso.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de dureza em quaisquer concentrações. Entretanto, usa-se alíquotas apropriadas de amostras, de modo a não consumir mais que 20 mL de titulante.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L5.102 - Determinação de alcalinidade em águas - Método titulométrico.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições de 3.1 a 3.3.

3.1 Dureza total

É a concentração total de cálcio e de magnésio, expressa em termos de CaCO_3 .

Nota: Quando a dureza total é numericamente igual ou menor do que a alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos, só existe dureza de carbonatos.

3.2 Dureza de carbonatos

É a porção da dureza total que é quimicamente equivalente a alcali-
nidade de carbonatos e de bicarbonatos. A dureza de carbonatos é tam-
bém chamada de dureza temporária, é dada em termos de CaCO_3 .

3.3 Dureza de não carbonatos

É a porção da dureza total que está em excesso da dureza de carbona-
tos. A dureza de não carbonatos, também chamada de dureza permanen-
te, é dada em termos de CaCO_3 .

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Frasco Erlenmeyer, vidro borossilicato, 250 mL.

4.1.2 Pipetas volumétricas, classe B, diversos volumes.

4.1.3 Balão volumétrico, classe B, 100 mL.

4.1.4 Cápsula de porcelana, capacidade 50-100 mL.

4.1.5 Bureta, classe A, 50 mL.

4.2 Reagentes

4.2.1 Solução tampão de cloreto de amônio-hidróxido de amônio (esta-
bilidade 30 dias quando em frasco frequentemente aberto).

- Dissolver 16,9 g de NH_4Cl , p.a., em 143 mL de NH_4OH conc., p.a., adicionar 1,25 g de sal de magnésio de EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{K}_2\text{MgN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., e diluir a 250 mL. Guardar de pre-
ferência em frasco plástico, bem fechado, para impedir per-
da de NH_3 e entrada de CO_2 . Descartar o tampão se pela adi-
ção de 1 ou 2 mL não se obtiver pH $10,0 \pm 0,1$ no final da
titulação.

4.2.2 Inibidor I (Cianeto de sódio).

- Empregar NaCN, p.a..

4.2.3 Inibidor II (Sulfeto de sódio).

- Dissolver 5,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou 3,7 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL
de água destilada e desionizada. Fechar com rolha de borra-
cha para impedir oxidação pelo ar.

4.2.4 Inibidor III (Cloreto de hidroxilamina)

- Dissolver 4,5 g de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, p.a., em 100 mL de álcool etí-
lico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a., ou isopropílico, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, p.a., 95%.

4.2.5 Solução de cálcio padrão

- Pesar 1,000 g. CaCO_3 anidro, padrão primário, e transferir para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Adicionar aos poucos, com auxílio de um funil, HCl 1:1 até dissolver todo o CaCO_3 . Adicionar 200 mL de água destilada e desionizada por alguns minutos para eliminar CO_2 . Esfriar, adicionar algumas gotas de vermelho de metila, e ajustar a cor laranja intermediária, pela adição de NH_4OH 3N ou HCl 1:1. Transferir toda a mistura para um balão de 1 000 mL e completar até a marca com água destilada e desionizada, 1,00 mL da solução equivale a 1,00 mg CaCO_3 .

4.2.6 Solução de EDTA 0,01 M

- Pesar 3,723 g de sal de sódio de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., dissolver em água destilada e desionizada e elevar a 1 000 mL em balão volumétrico.

- Padronização:

- Diluir 25 mL de solução de cálcio padrão (4.2.5) a 50 mL com água destilada e desionizada em cápsula de porcelana ou outro recipiente adequado.
- Adicionar 1-2 mL de solução tampão (4.2.1) para obter $\text{pH} = 10,0 \pm 0,1$.
- Adicionar 0,05 g de indicador (4.2.7).
- Titular com reagente EDTA (4.2.6), gota a gota e com agitação, até desaparecer a última coloração avermelhada e aparecer a cor azul indicadora do ponto final. As últimas gotas são adicionadas em intervalos de 3-5 segundos.

Nota: Guardar em frasco de polietileno e repadronizar periodicamente.

4.2.7 Indicador negro eriocromo T

- Misturar 0,5 g de eriocromo T, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, p.a., com 100 g de NaCl. Guardar em frasco bem fechado. Indicador deteriorado apresenta mudança de cor imprópria na titulação.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

Os íons Ca^{++} e mg^{++} de uma solução formam um complexo vermelho-vinho com o corante negro eriocromo T, em $\text{pH} 10,0 \pm 0,1$. Pela adição de

EDTA à solução colorida, ocorre formação de um complexo estável e não dissociado do EDTA com os íons Ca^{++} e Mg^{++} , separando-se o corante. Quando a quantidade de EDTA adicionada for suficiente para complexar todo o cálcio e magnésio, a solução toma a cor azul original do corante, o que indica o fim da titulação.

5.2 Interferentes

5.2.1 O método minimiza a interferência de certos íons metálicos que, se presentes, dificultam a observação da viragem. A minimização é feita acrescentando-se inibidores apropriados antes da titulação da amostra. Em águas de abastecimento em geral não é necessário o uso de inibidores. Os dados disponíveis sobre concentrações de metais interferentes que podem estar presentes na amostra, e ainda permitir a determinação com EDTA, constam da Tabela:

TABELA - Inibidores para minimizar o interferente

Interferente	Concentração que pode estar presente, mg/L, considerando o emprego de 25 mL de amostra diluídos a 50 mL		
	Inibidor I	Inibidor II	Inibidor III
Alumínio	20	20	20
Bário	Titulado como dureza	Titulado como dureza	Titulado como dureza
Cádmio	Titulado como dureza	20	Titulado como dureza
Cobalto	>20	0,3	Inibidor não funciona
Cobre	>30	20	0,3
Ferro	>30	5	20
Chumbo	Titulado como dureza	20	Titulado como dureza
Manganês II	Titulado como dureza	1	1
Níquel	>20	0,3	Inibidor não funciona
Estrôncio	Titulado como dureza	Titulado como dureza	Titulado como dureza
Zinco	Titulado como dureza	200	Titulado como dureza
Polifosfato		10	

Nota: No caso da presença destes íons metálicos interferentes, a determinação de cálcio e magnésio em separado é mais simples.

5.2.2 O método elimina a interferência de matéria orgânica coloidal ou suspensa, que dificulta a observação da viragem. É feita a oxidação da matéria orgânica a $550 \pm 50^\circ\text{C}$. No caso de abastecimento não é comum a oxidação, ou então é suficiente filtrar a amostra por membrana

brana de 0,4 μm .

5.2.3 O método recomenda diluição da amostra, para reduzir a possibilidade de precipitação de CaCO_3 . Se ainda ocorrer precipitação, adicionar à amostra uma quantidade de ácido indicada pelo teste de alcalinidade (ver L5.102), e agitar por dois minutos, para eliminar o CO_2 , antes do ajuste do pH, ou então determinar a dureza por cálculo, determinando as concentrações de cálcio e de magnésio separadamente.

5.2.4 A titulação é efetuada em $\text{pH } 10,0 \pm 0,1$. Este pH elevado favorece a observação do ponto de viragem, sem alterar a cor do corante e sem precipitar CaCO_3 ou Mg(OH)_2 .

5.2.5 É recomendada a titulação à temperatura ambiente. A mudança de cor é muito lenta a baixa temperatura, e a temperaturas elevadas o indicador se decompõe.

5.2.6 É recomendado um limite de 5 minutos para a duração da titulação, para minimizar a tendência à precipitação do CaCO_3 .

5.3 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de dureza total são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.4 Procedimento

5.4.1 No caso de águas poluídas e de águas residuárias, evaporar 100 mL de amostra (ou um outro volume adequado) até a secar em banho-maria, aquecer o resíduo em estufa a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ até oxidar toda a matéria orgânica, dissolver o resíduo em 20 mL de HCl 1N, neutralizar a pH 7 com NaOH 1N, esfriar, completar a 100 mL com água destilada e desionizada em balão volumétrico e proceder conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7.

5.4.2 No caso de amostras turvas, filtrar 200 mL por membrana de 0,45 μm , e prosseguir com 100 mL conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6, e 5.4.7.

5.4.3 Num Erlenmeyer, colocar 100 mL de amostra (evaporada ou filtrada), ou um outro volume adequado, maior ou menor que 100 mL, de modo a consumir em torno de 20 mL de titulante.

5.4.4 Adicionar 1-2 mL de solução tampão (4.2.1), para obter $\text{pH } 10 \pm 0,1$.

Nota: No caso de águas de alcalinidade elevada, poderá ocorrer pre

precipitação de CaCO_3 . Neste caso, o procedimento recomendado é diluir um volume menor de amostra a 100 mL, e em seguida proceder como em 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7. Se ainda ocorrer formação de precipitado, adicionar à amostra uma quantidade de ácido indicada pelo teste de alcalinidade (ver L5.102) e prosseguir conforme 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5 e 5.4.6. (e notas) e 5.4.7 ou ainda determinar Ca e Mg separadamente.

5.4.5 Adicionar 0,1 de indicador (4.2.7).

5.4.6 Adicionar EDTA (4.2.6), lentamente e com agitação constante, até que desapareça a última coloração avermelhada e apareça a cor azul indicadora do ponto final; adicionar as últimas gotas em intervalos de 3-5 segundos. Efetuar toda a titulação em no máximo 5 minutos, para minimizar a possibilidade de precipitação de CaCO_3 .

Notas: a) Ponto de viragem indistinto indica a necessidade de repetir o processo, usando indicadores adequados, conforme a tabela (5.2.1).

b) Ponto de viragem indistinto também pode significar indicador deteriorado.

5.4.7 Efetuar uma prova em branco com igual volume de água destilada e desionizada, para facilitar a observação do ponto de viragem.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{V \times 0,01 \times 100000}{V_{AM}}$$

onde:

V = volume de EDTA gastos, em mL (precisão $\pm 0,05$)

V_{AM} = volume de amostra, em mL.

6.2 Precisão e exatidão

6.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª ed., uma amostra sintética contendo 610 mg/L de dureza total como CaCO_3 , contribuiu 108 mg Ca/L e 82 mg Mg/L, e algumas substâncias suplementares: 3,1 mg K/L, 19,9 mg Na/L 241 mg Cl^- /L, 0,25 mg NO_2^- -N/L, 1,1 mg NO_3^- -N/L, 259 mg SO_4^{2-} /L, e 42,5 mg de alcalinidade total (contribuiu como NaHCO_3) em água destilada foram analisadas em 56 laboratórios pelo método titulométrico do EDTA com

CETESB/L5.124

7

um relativo desvio-padrão de 2,9% e um erro relativo de 0,8%.

/ANEXO

ANEXO - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 17ª ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1990.
-

ANEXO C –Análise de pH do Solo, Manual de Métodos de Análise de Solo

– 1 –

pH**(H₂O, KCl e CaCl₂)****1.1 Princípio**

Medição do potencial eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo:líquido (água, KCl ou CaCl₂), 1:2,5

1.2 Procedimento

- Colocar 10ml de solo em copo plástico de 100ml numerado.
- Adicionar 25ml de líquido (água, KCl 1N ou CaCl₂ 0,01 M).
- Agitar a amostra com bastão de vidro individual e deixar em repouso uma hora.
- Agitar cada amostra com bastão de vidro, mergulhar os eletrodos na suspensão homogeneizada e proceder a leitura do pH.

1.3 Reagentes

Solução de KCl 1N - dissolver 74,5g de KCl em água e elevar a 1L.

Solução padrão de CaCl₂ M - pesar 147g de CaCl₂ 2H₂O para 1L de solução. Agitar, deixar esfriar e completar o volume.

Solução de CaCl₂ 0,01 M - diluir 10ml do padrão para cada litro de solução. Medir a C.E. desta solução, que deve ser da ordem de 2,3mS/cm.

Soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00 - diluir ampolas padrão.

1.4 Equipamento

Potenciômetro com eletrodo combinado.

Observação:

Ligar o potenciômetro 30 minutos antes de começar a ser usado.

Aferir o potenciômetro com as soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00.

Trabalhando em série, não é necessário lavar os eletrodos entre uma e outra amostra, mas é indispensável antes e depois de aferir o aparelho com as soluções padrão. Para horizonte sulfúrico ou material sulfídrico (Solo Tiomórfico) usar a suspensão, solo:água 1:1.

Referências: EMBRAPA (1979); Fassbender (1975); Jackson (1958); Peech (1965); Schofield & Taylor (1955); Vettori (1969).