



Instituto Federal de Brasília  
*Campus Gama*  
Curso de Licenciatura Plena em Química

ALEX DE SENE CORADO GUEDES

**A QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NAS REDONDEZAS DO  
ATERRO DO JOCKEY CLUBE**

Brasília  
2019

CIP — Catalogação na Publicação

543.3(817.4)

Guedes, Alex de Sene Corado

G924q

A qualidade da água subterrânea nas redondezas do aterro do Jockey clube / Alex de Sene Corado Guedes ; orientação Profa. Dra. Adriana Linhares Drummond — Brasília, 2019.

118 f.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Linhares Drummond.

Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação — Licenciatura em Química) — Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, 2019.

1. Águas subterrâneas. 2. Qualidade da água. 3. Aterro do Jockey. I. Drummond, Adriana Linhares, orient. II. Título.

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade do bibliotecário Daniel R. Guimarães — CRB/1ª 2961.

ALEX DE SENE CORADO GUEDES

**A QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NAS REDONDEZAS DO  
ATERRO DO JOCKEY CLUBE**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do *Campus* Gama do Instituto Federal de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Dra. Adriana Linhares Drummond

Brasília

2019

ALEX DE SENE CORADO GUEDES

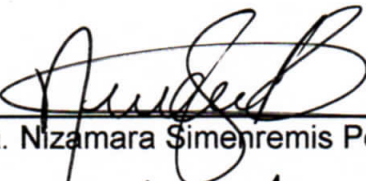
**A QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NAS REDONDEZAS DO  
ATERRO DO JOCKEY CLUBE**

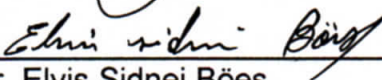
Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do *Campus* Gama do Instituto Federal de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Dra. Adriana Linhares Drummond

Aprovado em: 12 de dezembro de 2019

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Nizamara Simenremis Pereira

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Elvis Sidnei Böes

  
\_\_\_\_\_  
Ms Rodrigo Fleury Brandao

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha esposa e minha família, pela imensa ajuda e compreensão que foram fundamentais para que eu pudesse superar esse desafio. MUITÍSSIMO obrigado pelo apoio incondicional, sem vocês eu não conseguiria chegar aqui. Sou muito feliz por ter vocês ao meu lado.

Agradeço a todos os professores do curso de licenciatura em química, em especial: a minha orientadora Adriana Drummond, que topou encarar essa loucura comigo. Agradeço também a Nizamara por ser para mim, juntamente com os professores Elvis Böes e Rodrigo Fleury, grandes fontes de inspiração desde o meu primeiro semestre neste curso – e foram tantos... kkkkkkkkkk

Aos técnicos de laboratório do IFB, em especial ao Flávio Alves e ao Ronaldo, que foram sempre tão solícitos e me deram alguns insights durante a execução de meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas de curso que nunca permitiram que eu desanimasse, muito obrigado pelo companheirismo! Em especial aos meus estimados amigos Tiago Corrêa e Lucas Souza, que nos momentos de coleta de amostra que foram tão corridos para mim, se disponibilizaram para me ajudar com a logística do processo e Myerson Santos, que me ajudou com a edição de algumas imagens, sem você não teria obtido tamanha qualidade gráfica em minhas ilustrações com mapas.

Obrigado a todos aqueles que contribuíram nessa etapa de minha jornada.

“O homem é a mais insana das espécies. Ele adora um deus invisível e destrói a natureza visível, sem saber que essa natureza que ele está destruindo é esse deus que ele está adorando. ”

Hubert Reeves

## **RESUMO**

O lixão do jôquei clube foi o maior do Brasil e da América Latina, sendo potencial fonte de contaminação das águas subterrâneas através do chorume que percola pelo solo até o lençol freático.

Este trabalho busca entender a dimensão da diminuição na qualidade da água subterrânea das adjacências do lixão da estrutural, através de uma pesquisa bibliográfica e uma comparação entre águas colhidas de um poço artesiano nas redondezas do aterro com águas colhidas em uma região sem fontes de contaminação.

O presente trabalho analisou 10 parâmetros: acidez, dureza em relação ao cálcio e em relação ao magnésio, teor de sódio e de potássio, teor de cloreto, condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos solúveis e sólidos suspensos; usando técnicas volumétricas, gravimétricas e fotométricas.

Os resultados do presente trabalho foram congruentes com os resultados de estudos anteriores.

## **ABSTRACT**

Jokey club's landfill was the largest in Brazil and Latin America, being a potential source for groundwater contamination by the leachate that percolates through the soil into the water table.

This paper seeks to understand the extent of the groundwater quality drop nearby the landfill through a literature search and a comparison between water collected from an artesian well near the landfill with water collected from a region without sources of contamination.

The present work analyzed 10 parameters: acidity, calcium and magnesium hardness, sodium and potassium content, chloride content, electric conductivity, total solids, soluble solids and suspended solids; using volumetric, gravimetric and photometric techniques.

The results of the present paper were congruent with the results of previous studies.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Deposição temporal dos rejeitos no Aterro .....	19
Figura 2 – Mapa de localização do Aterro do Jockey no DF .....	20
Figura 3 – Mapa dos níveis da água subterrânea.....	21
Figura 4 – Direção preferencial de escoamento da água.....	21
Figura 5 – Mapa hidrográfico do DF .....	22
Figura 6 – Localização do aterro em relação a bacia hidrográfica do lago Paranoá .	22
Figura 7 – Localização da área de coleta de água limpa .....	23
Figura 8 – Local de coleta de água com suspeita de contaminação .....	24
Figura 9 – Mapa de enquadramento dos aquíferos ou porções dos aquíferos do distrito federal (metas).....	34
Figura 10 – Mapa de enquadramento dos aquíferos ou porções dos aquíferos do distrito federal (metas) .....	35
Figura 11 – Organograma para a classificação simplificada de aquíferos .....	36
Figura 12 – Curva de titulação ácido forte contra base forte.....	39
Figura 13 – Curva de titulação ácido fraco contra base forte .....	40
Figura 14 – Complexo hexacoordenado de EDTA com ligante metálico .....	43
Figura 15 – EDTA na sua forma totalmente protonada.....	44
Figura 16 – EDTA na sua forma totalmente desprotonada .....	44
Figura 17 – Protonação do EDTA em função do pH do sistema.....	45
Figura 18 – Sal dissódico de EDTA .....	45
Figura 19 – Negro de eriocromo T.....	48
Figura 20 – Esquema de um fotômetro de chama .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do anexo I da resolução do CONAMA nº 396 que foram analisados no presente trabalho. ....	31
Tabela 2: Parâmetros de análise da CAESB e da ADASA .....	31
Tabela 3 – VRQs para os aquíferos do DF .....	32
Tabela 4 – Cálculo de concentração de ácido acético e de acetato de sódio .....	42
Tabela 5: Valores aceitáveis para a precisão de um método em função da concentração do analito .....	59
Tabela 6 – Porcentagem de recuperação esperada em função da concentração de analito .....	61
Tabela 7 – Aparelhos usados nas análises .....	66
Tabela 8 – Materiais e reagentes para a análise da acidez da água .....	66
Tabela 9 – Materiais e reagentes para a análise do teor de cloreto na água .....	68
Tabela 10 – Materiais e reagentes para a análise da condutividade elétrica da água .....	71
Tabela 11 – Materiais e reagentes para a análise da dureza da água .....	73
Tabela 12 – Materiais e reagentes para a análise do teor de potássio na água.....	77
Tabela 13 – Materiais e reagentes para a análise do teor de sólidos água.....	78
Tabela 14 – Conservação de amostras .....	80
Tabela 15 – Precisão do método da análise de acidez.....	82
Tabela 16 – Porcentagem de recuperação da análise de acidez.....	83
Tabela 17– Precisão do método de análise de cloreto .....	86
Tabela 18 – Porcentagem de recuperação da análise de cloreto .....	86
Tabela 19 – Precisão do método da condutividade elétrica .....	89
Tabela 20 – Recuperação da condutividade elétrica .....	89
Tabela 21 – Precisão do método da análise da dureza em relação ao cálcio .....	90
Tabela 22 – Precisão do método da análise da dureza em relação ao cálcio .....	90
Tabela 23 – Porcentagem de recuperação de íons cálcio na análise da dureza .....	91
Tabela 24 – Porcentagem de recuperação de íons magnésio na análise da dureza .....	91
Tabela 25 – Precisão do método de sólidos solúveis .....	96
Tabela 26 – Porcentagem de recuperação de sólidos solúveis .....	96
Tabela 27 – Acidez da amostra 1 .....	98
Tabela 28 – Teor de cloreto da amostra 1 .....	98
Tabela 29 – Condutividade elétrica da amostra 1 .....	99

Tabela 30 – Teor de potássio da amostra 1 .....	100
Tabela 31 – Teor de sódio da amostra 1 .....	100
Tabela 32 – Teor de sólidos solúveis da amostra 1 .....	101
Tabela 33 – Teor de sólidos suspensos da amostra 1 .....	101
Tabela 34 – Teor de sólidos totais da amostra 1 .....	102
Tabela 35 – Acidez da amostra 2 .....	103
Tabela 36 – Teor de cloreto da amostra 2 .....	104
Tabela 37 – Condutividade elétrica da amostra 2 .....	105
Tabela 38 – Dureza da amostra 2 .....	105
Tabela 39 – Dureza da amostra 2 .....	105
Tabela 40 – Dureza da amostra 2 .....	106
Tabela 41 – Teor de potássio da amostra 2 .....	106
Tabela 42 – Teor de sódio da amostra 2 .....	107
Tabela 43 – Teor de sólidos solúveis da amostra 2 .....	107
Tabela 44 – Teor de sólidos suspensos da amostra 2 .....	108
Tabela 45 – Teor de sólidos totais da amostra 2 .....	108
Tabela 46 – resultados de todas as análises realizadas .....	109

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Regressão linear de dados fictícios .....	63
Gráfico 2 – Intervalo linear de dados fictícios .....	63
Gráfico 3 – Curva de calibração para o método da acidez .....	83
Gráfico 4 – Intervalo linear do método para análise da acidez.....	85
Gráfico 5 – Curva de calibração para o método do cloreto .....	87
Gráfico 6 – Intervalo linear do método para análise de cloreto .....	88
Gráfico 7 – Curva de calibração para o método da dureza em relação ao cálcio.....	92
Gráfico 8 – Curva de calibração para o método da dureza em relação ao magnésio	92
Gráfico 9 – Intervalo linear do método para análise da dureza em relação ao cálcio	94
Gráfico 10 – Intervalo linear do método para análise da dureza em relação ao magnésio .....	94

## LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

Ácido etilenodiamino tetra-acético, em inglês ethylenediamine tetraacetic acid – EDTA

Agencia Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento do Distrito Federal – ADASA

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT

Associação de químicos analíticos oficiais, em inglês Association of Official Analytical Chemists – AOAC

Chemical Abstracts Service – CAS

Companhia de Saneamento do Distrito Federal – CAESB

Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para registro de Fármacos de Uso Humano, em inglês International Council for Harmonization of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use – ICH

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA

Constante de solubilidade –  $K_{ps}$

Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO

Demanda química de oxigênio – DQO

Distrito Federal – DF

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES – ETE

Hidrogenoftalato de potássio – HFK

Limite de Detecção do Método – LDM

Limite de Quantificação Praticável – LQP

Número de oxidação – nox

Parque Nacional de Brasília – PNB

Potencial da constante de dissociação ácida – pKa

Potencial Hidrogeniônico – pH

Valor de Referência de Qualidade – VRQ

Valor Máximo Permitido – VMP

## SUMÁRIO

1	RESUMO .....	5
2	ABSTRACT .....	6
3	LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	7
4	LISTA DE TABELAS.....	8
5	LISTA DE GRÁFICOS .....	10
6	LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS.....	11
7	SUMÁRIO .....	12
8	INTRODUÇÃO.....	14
9	REVISÃO TEÓRICA.....	16
9.1	Resíduos sólidos .....	16
9.1.1	<i>Disposição final de rejeitos sólidos urbanos</i> .....	16
9.1.2	<i>Métodos de aterramento</i> .....	17
9.2	História do aterro controlado do Jockey clube.....	18
9.3	Área de estudo .....	19
9.4	Chorume e contaminação das águas subterrâneas .....	24
9.4.1	<i>Características físico-químicas do chorume</i> .....	25
9.5	Águas subterrâneas.....	27
9.6	Legislação vigente acerca da qualidade das águas subterrâneas: resolução CONAMA nº 396 de 3 de abril de 2008 .....	27
9.7	Resultados anteriores do enquadramento dos aquíferos no DF.....	31
9.8	Volumetria.....	36
9.8.1	<i>Volumetria ácido-base</i> .....	38
9.8.2	<i>Volumetria de complexação</i> .....	43
9.8.3	<i>Volumetria de oxirredução</i> .....	49
9.8.4	<i>Volumetria de precipitação</i> .....	52
9.9	Espectroscopia .....	Erro! Indicador não definido.
9.9.1	<i>Espectroscopia de absorção</i> .....	Erro! Indicador não definido.
9.9.2	<i>Lei de Beer</i> .....	Erro! Indicador não definido.
9.9.3	<i>Fotometria de chama</i> .....	54
9.10	Validação do método analítico .....	55
9.10.1	<i>Especificidade e seletividade</i> .....	56
9.10.2	<i>Precisão</i> .....	57
9.10.3	<i>Exatidão e recuperação</i> .....	60
9.10.4	<i>Linearidade e curva de calibração</i> .....	61
9.10.5	<i>Limite de detecção</i> .....	64
9.10.6	<i>Limite de quantificação</i> .....	65
9.10.7	<i>Faixa dinâmica linear</i> .....	65
9.10.8	<i>Robustez</i> .....	65

10	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
10.1	Análise da acidez da água .....	66
10.2	Análise do teor de cloreto na água .....	68
10.3	Análise da condutividade elétrica da água .....	70
10.4	Análise da dureza da água .....	72
10.5	Análise do teor de sódio e potássio na água .....	77
10.6	Análise do teor de sólidos na água .....	78
10.7	Análise do teor de sulfato na água .....	Erro! Indicador não definido.
11	<b>COLETA DE AMOSTRAS</b> .....	80
11.1	Tratamento de dados .....	81
12	<b>RESULTADOS E DISCURSÕES</b> .....	82
12.1	Padronização dos métodos.....	82
12.1.1	<i>Acidez</i> .....	82
12.1.2	<i>Cloreto</i> .....	85
12.1.3	<i>Condutividade elétrica</i> .....	88
12.1.4	<i>Dureza</i> .....	90
12.1.5	<i>Sódio e potássio</i> .....	95
12.1.6	<i>Sólidos</i> .....	95
12.1.7	<i>Sulfato</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.2	Resultados das análises da amostra 1 – água coletada em um local sem fonte de contaminação .....	96
12.2.1	<i>Temperatura no momento da coleta</i> .....	97
12.2.2	<i>pH no momento da coleta</i> .....	97
12.2.3	<i>Acidez como mg de carbonato de cálcio por litro</i> .....	97
12.2.4	<i>Cloreto</i> .....	98
12.2.5	<i>Condutividade elétrica</i> .....	98
12.2.6	<i>Dureza</i> .....	99
12.2.7	<i>Potássio</i> .....	99
12.2.8	<i>Sódio</i> .....	99
12.2.9	<i>Sólidos</i> .....	100
12.2.10	<i>Sulfato</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3	Resultados das análises da amostra 2 – água coletada nas proximidades do lixão .....	100
12.3.1	<i>Acidez</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.2	<i>Cloreto</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.3	<i>Condutividade elétrica</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.4	<i>Dureza</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.5	<i>Potássio</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.6	<i>Sódio</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.7	<i>Sólidos</i> .....	Erro! Indicador não definido.
12.3.8	<i>Sulfato</i> .....	Erro! Indicador não definido.
13	<b>PROPOSTA DE INTERVENÇÃO EDUCACIONAL INTERDISCIPLINAR.</b>	108
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	111
14	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	112

## 1 INTRODUÇÃO

O lixão da Estrutural foi o maior do Brasil e da América Latina (D-WASTE, 2014), existiu desde a década de 70 e sempre foi fonte preocupação acerca da qualidade das águas subterrâneas, que inevitavelmente são gradualmente poluídas pelo chorume que percola através do solo. Além de ter entrado em atividade sem o devido tratamento do solo a localização do lixão contribui para que ele seja um poluidor de águas, pois está acima de um aquífero onde o terreno é poroso.

O lixão foi oficialmente fechado no dia vinte de janeiro deste ano, porém as consequências do amontoamento desordenado de rejeitos permanecerão por décadas. Portanto se faz necessário saber como isso afeta a qualidade das águas subterrâneas.

Este trabalho busca entender a dimensão da diminuição na qualidade da água subterrânea das adjacências do lixão da estrutural, através da comparação entre águas colhidas de um poço artesiano nas redondezas do aterro e águas colhidas em uma região sem fontes de contaminação, onde a água é enquadrada na classe 1 segundo a classificação da Resolução nº 396 do CONAMA.

O presente trabalho analisou 10 parâmetros: acidez, dureza em relação ao cálcio e em relação ao magnésio, teor de sódio e de potássio, teor de cloreto, condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos solúveis e sólidos suspensos; usando técnicas volumétricas, gravimétricas e fotométricas.

A acidez da amostra 1 foi de  $6,9 \pm 0,9$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ , enquanto a da amostra 2 foi de  $10 \pm 2$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ ; O teor de cloreto da amostra 1 foi de  $12 \pm 3$  ppm, enquanto que o da amostra 2 foi de  $26 \pm 1$  ppm; A condutividade elétrica da amostra 1 foi de  $52 \pm 3 \mu\text{Scm}^{-1}$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $102 \pm 7 \mu\text{Scm}^{-1}$ ; a dureza total da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $151 \pm 1$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ ; a dureza em relação ao cálcio da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $40,3 \pm 0,4$  ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ; a dureza em relação ao magnésio da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $12,3 \pm 0,3$  ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ ; o teor de Sódio da amostra 1 foi de  $14 \pm 2$  ppm  $\text{Na}^+$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $31 \pm 2$  ppm  $\text{Na}^+$ ; o teor de Potássio da amostra 1 foi de  $6 \pm 1$  ppm  $\text{K}^+$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $15 \pm 2$  ppm  $\text{K}^+$ ; os sólidos totais da amostra 1 foram  $39 \pm 1$  mg/100mL, enquanto que o da amostra 2 foi de  $134 \pm 1$  mg/100mL; os sólidos solúveis da amostra

1 foram  $27 \pm 0,8$  mg/100mL, enquanto que os da amostra 2 foram  $107 \pm 0,8$  mg/100mL; os sólidos suspensos da amostra 1 foram  $12 \pm 1$  mg/100mL, enquanto o da amostra 2 foi de  $27 \pm 1$  mg/100mL.

A comparação com os resultados de controle da ADASA e da CAESB se deu a partir da comparação com um trabalho que fez um estudo estatístico destes dados com o objetivo de enquadrar os corpos hídricos do DF de acordo com a classificação da Resolução nº 396 do CONAMA. Os resultados do presente trabalho foram congruentes com os resultados de CASTANHEIRAS 2016, não sendo encontradas diferenças relevantes nos parâmetros que foram analisados.

O enquadramento dos aquíferos do DF de CASTANHEIRAS 2016 corrobora com a ideia de que a existência do lixão deteriorou o aquífero adjacente, pois as análises mostraram que este se encontra uma classe abaixo do que fora enquadrado, indicando que pode ter sido contaminado.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos, inerentes do consumo humano, são todos os materiais descartáveis de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição. Os resíduos sólidos são divididos em duas classes, em função de seus potenciais riscos ao meio-ambiente e à saúde pública e de acordo com as formas corretas de manuseio e destinação final (ABNT, 2004).

- Classe I – Perigosos: são rejeitos que apresentam periculosidade ou alguma destas características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (lixo biológico e químicos) (ABNT, 2004).
- Classe IIA – Não perigosos não inertes: são aqueles resíduos que não se encaixam nas classes 1 e 3, podendo apresentar as seguintes características: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, como por exemplo, matéria orgânica e papel (ABNT, 2004).
- Classe IIB – Não perigosos inertes: são aqueles resíduos que são praticamente insolúveis em água, como por exemplo roxas, vidros, certos plásticos e borrachas, alvenaria e etc., são compostos que não se degradam com facilidade (ABNT, 2004).

Os resíduos gasosos e líquidos podem ser tratados em estações de tratamento adequadas, em contrapartida os resíduos sólidos não podem ser facilmente tratados e representam um grande desafio, em função do constante aumento na geração destes resíduos e ao potencial risco de contaminação a eles associados (CARNEIRO, 2002).

#### 2.1.1 *Disposição final de rejeitos sólidos urbanos*

Atualmente existem três métodos de disposição final de resíduos sólidos urbanos amplamente empregados, sendo eles: incineração, processamento e aterramento; sendo este último o mais utilizado no mundo (CAVALCANTI, 2013).

- Lixão – este é o método mais usado no país, os rejeitos são dispostos a céu aberto em um terreno baldio ou dentro de ravinas e erosões, sem que exista nenhum tipo de impermeabilização ou tratamento do terreno antecedendo a alocação dos rejeitos, sendo causador de diversos tipos de impactos

ambientais, principalmente nas águas e no solo, proporcionando também a proliferação de pragas e vetores de doenças (CAVALCANTI, 2013).

- Aterro controlado – este tipo de disposição final é um meio termo entre o lixão e o aterro sanitário. No aterro controlado aplica-se uma cobertura de terra sobre o lixo, evitando a proliferação de odores e de vetores de doenças e também são instalados queimadores de gás e existe um controle de acesso ao local (CAVALCANTI, 2013).
- Aterro sanitário – este seria o método mais indicado para a disposição final de rejeitos urbanos. Na preparação de um aterro sanitário estuda-se o local, a fim de minimizar os danos ao meio ambiente; no aterro sanitário o solo é impermeabilizado e o chorume gerado é recolhido e destinado a uma estação de tratamento (CAVALCANTI, 2013).

### **2.1.2 Métodos de aterramento**

Lixões à céu aberto possuem inúmeras desvantagens em relação aos aterros controlados e sanitários, pois promovem a proliferação de pragas e vetores de doenças, por estes motivos é comum a adoção de métodos de disposição final de rejeitos sólidos na forma de aterros, onde tais resíduos são recobertos com terra para evitar a proliferação de odores e de vetores de doenças.

Existem diversos métodos de aterramento que são aplicados tanto nos aterros sanitários quanto nos aterros controlados, destacam-se dentre os demais os seguintes métodos:

- Método da trincheira – o lixo é disposto em trincheiras escavadas no chão, daí então ele é compactado e recoberto com terra (CAVALCANTTI, 2013).
- Método da rampa – empregado em áreas de aclive (natural ou construído), onde o lixo é compactado contra este aclive e daí é recoberto com a terra retirada da escavação do nível inferior (CAVALCANTTI, 2013).
- Método da área – neste método as camadas de rejeito se sobrepõem umas sobre as outras preenchendo áreas baixas ou de depressões, ou se elevando com uma forma de tronco piramidal acima do nível original do local (CAVALCANTTI, 2013).

No Brasil, a competência da disposição final dos resíduos sólidos urbanos é do poder público local, ou seja, é responsabilidade municipal. Os lixões constituem 50,8%

dos métodos de disposição final utilizados pelos municípios brasileiros, segundo o levantamento realizado pela Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), em 2008.

## 2.2 História do aterro controlado do Jockey clube

No período entre 1977 e 1978 os rejeitos começaram a ser alocados a céu aberto em trincheiras, usando o método da rampa, em um local que mais tarde seria conhecido como aterro do Jockey, pois fica nas proximidades de onde foi construído o Jockey clube de Brasília. As trincheiras usadas tinham profundidades que variavam entre 2 a 4 metros, o rejeito depositado e em seguida era compactado e então recoberto com uma camada de terra de aproximadamente 50 centímetros de espessura (SANTOS, 1996).

Hoje em dia esta área do aterro antigo encontra-se fora dos limites atuais do aterro e está sendo habitada por famílias de baixa renda, fazendo parte da Estrutural. Existem moradores desta área que utilizam água de poços do tipo cacimba, estando expostos a sérios riscos de saúde (SANTOS, 1996).

No período entre 1978 a 1995 a área de deposição do lixo avançou, ficando conhecida como porção intermediária. Ali o rejeito foi sendo depositado em valas com que tinham entre 20 a 30 m de largura, 2 a 3 m de profundidade e 100 a 80 m de comprimento. No começo do ano de 1995 intermediária foi totalmente coberta, sendo necessário o prolongamento da área de deposição em direção à porção norte do Aterro (CAVALCANTI, 2013).

No período entre 1995 e 1996 a porção norte do aterro foi saturada, as espessuras das camadas de rejeito nesta região eram superiores as porções mais antigas, devido à escassez de área disponível, o que explica uma maior altura nesta porção (KOIDE e BERNARDES, 1998).

No período de 1996 até 2018, parte da porção intermediária foi utilizada novamente para a deposição do lixo, através do “método da área” (CAVALCANTI, 2013).

A **Figura 1** mostra as áreas de deposição de resíduos sólidos usadas através do tempo.

Figura 1 – Deposição temporal dos rejeitos no Aterro

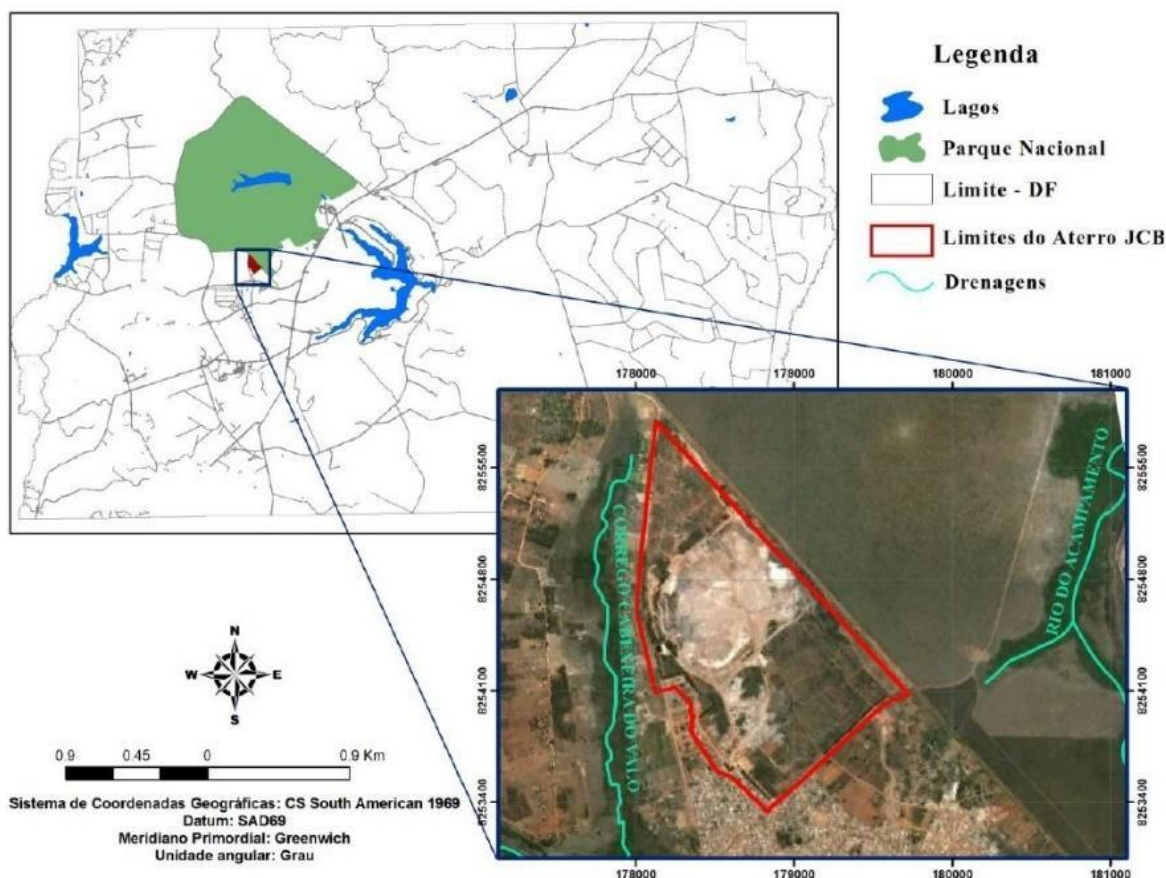


Fonte: Adaptado de CAVALCANTI (2013)

### 2.3 Área de estudo

A área que se estudou está localizada em Brasília, DF. A principal via de acesso ao antigo lixão da Estrutural é a Rodovia EPCL-DF-096/BR-070, conhecida como Via Estrutural, que liga o Plano Piloto às cidades-satélites de Taguatinga, Ceilândia e Brazlândia. A **Figura 2** mostra a posição da área do lixão em relação ao território do DF e mostra também os limites do mesmo.

Figura 2 – Mapa de localização do Aterro do Jockey no DF



Fonte: Adaptado de CAVALCANTI (2013)

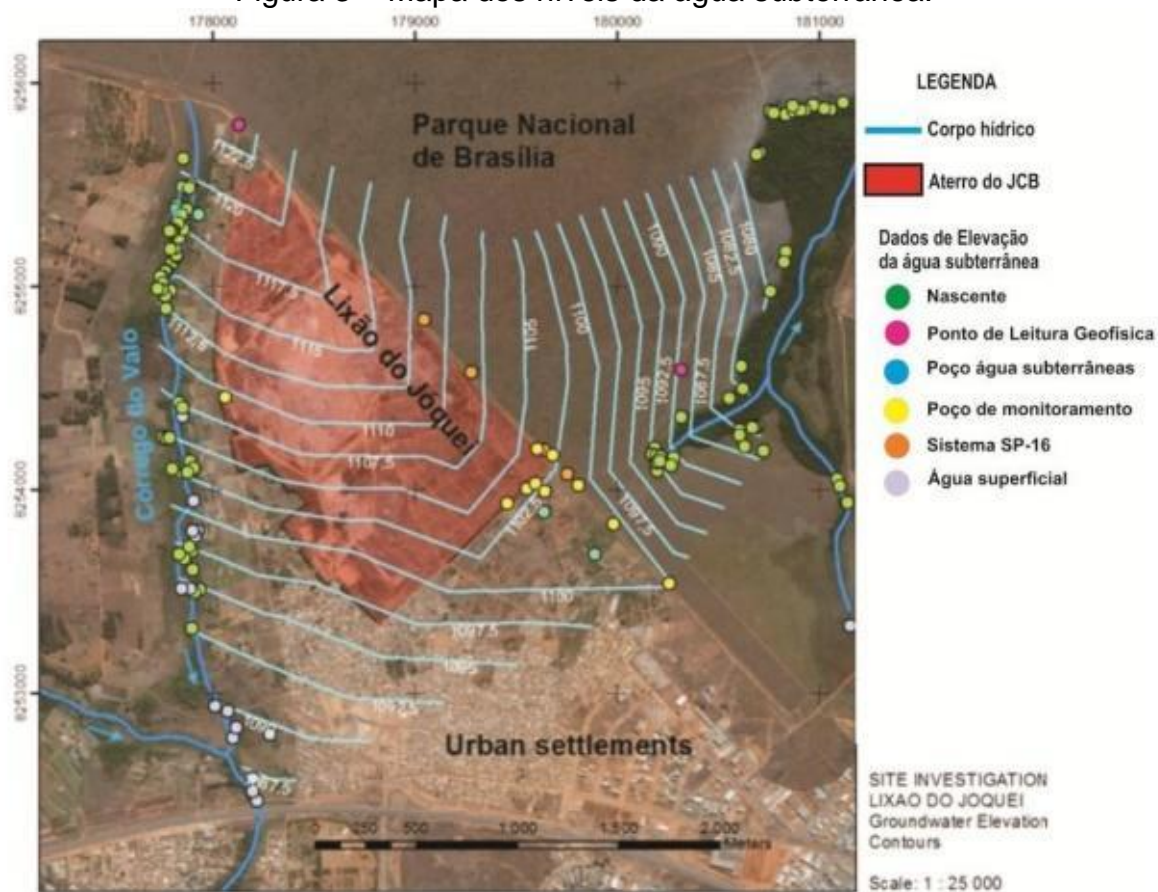
A área do lixão está posicionada sobre um aquífero poroso, portanto qualquer chorume que consiga percolar através da terra até o lençol freático irá deteriorar a qualidade desta água (CAVALCANTI, 2013).

A área do Aterro tem um formato de trapézio, ao sul se encontra uma área que já fez parte do lixão, mas hoje é habitada por famílias de baixa renda; a oeste do aterro fica o córrego Cabeceira do Valo e uma região de chácaras, onde há produção hortifrutigranjeira; a norte e a leste está o córrego do Acampamento e a área do Parque Nacional de Brasília (PNB) (CAVALCANTI, 2013).

Assim sendo, o lixão se encontra em uma área sensível, em que os poluentes que percolam através da terra podem atingir águas que serão usadas, direta ou indiretamente, para produção alimentícia e até mesmo para consumo humano.

O chorume tende a escoar para fora dos limites do lixão, em direção aos córregos da região conforme pode ser visto na **Figura 3**, que é um mapa dos níveis das águas subterrâneas.

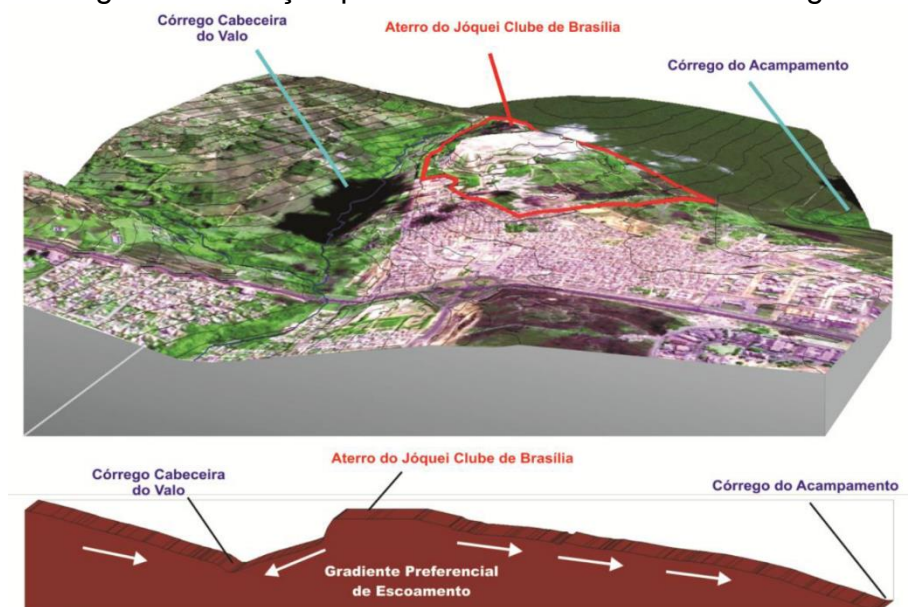
Figura 3 – Mapa dos níveis da água subterrânea.



Fonte: STOLLBERG et al. 2011

A **Figura 4** mostra que o aterro é mais alto que as redondezas as águas escoam para fora do aterro, esse fenômeno pode é responsável por carregar detritos do lixão para os córregos.

Figura 4 – Direção preferencial de escoamento da água

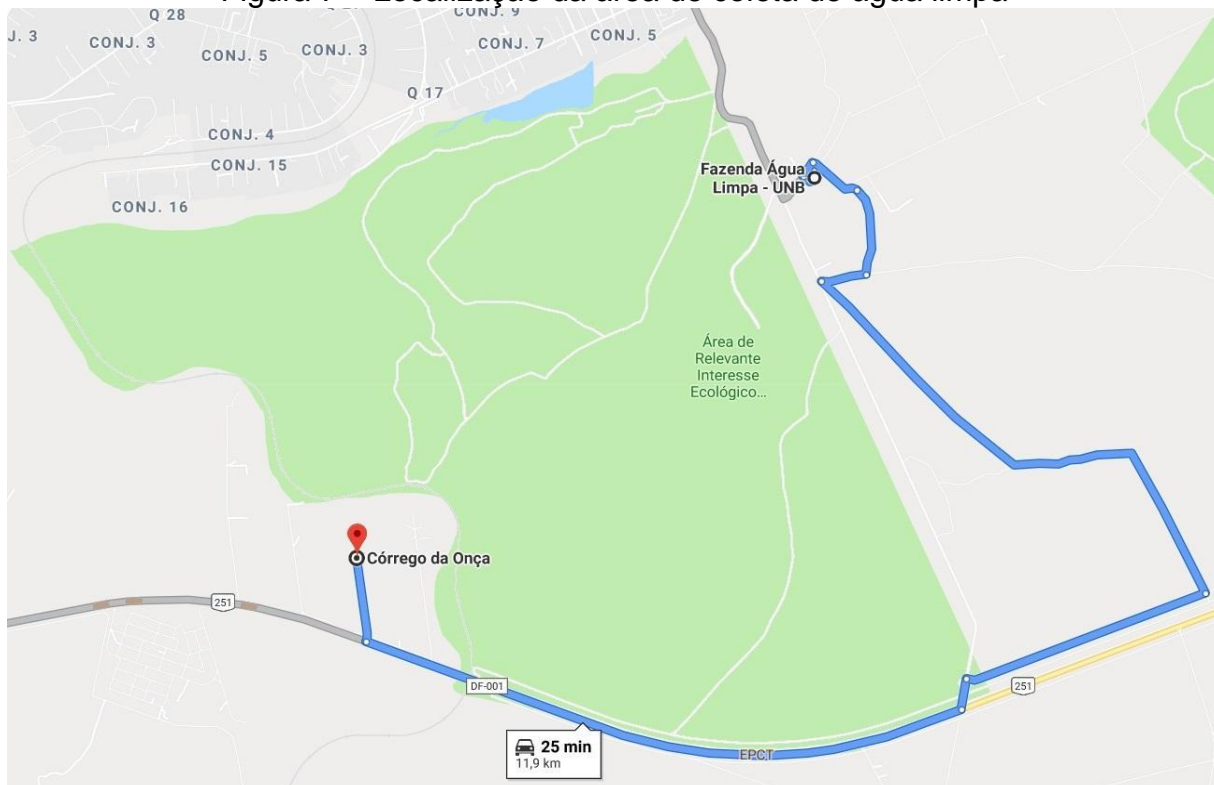


Fonte: CAVALCANTI (2013)



A amostra de água sem contaminação foi coletada em um sítio particular, próximo a Fazenda Água Limpa, localizado no núcleo rural Córrego da onça, rua b, a localização pode ser observada na **Figura 7**.

Figura 7 – Localização da área de coleta de água limpa



Fonte: Adaptado de Google maps

A água com suspeita de contaminação foi colhida em um poço artesiano usado para irrigação em um sítio próximo ao lixão, sua localização relativa pode ser vista na **Figura 8**. O poço fica a cerca de 2 km dos limites do aterro.

Figura 8 – Local de coleta de água com suspeita de contaminação



Fonte: adaptado de Google maps

## 2.4 Chorume e contaminação das águas subterrâneas

Os resíduos sólidos, após serem alocados em seu destino final, passam por inúmeros processos físicos, químicos e biológicos de decomposição, gerando dessa forma gases e líquidos poluentes. O líquido, que é originado pela ação de microrganismos, vai sendo carregado através da percolação da água da chuva até camadas inferiores do material depositado (CAVALCANTI, 2013).

Em ambientes anaeróbios este líquido resultante da decomposição passa por um ambiente com caráter mais ácido, dando origem ao chorume. O chorume é o

líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, é caracterizado por sua cor escura, mau cheiro e elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (CAVALCANTI, 2013).

A percolação da água da chuva através do resíduo sólido carrega os sais solúveis e substâncias orgânicas biodegradáveis e também carrega o chorume através das camadas do solo, de modo que as águas subterrâneas apresentam menor vulnerabilidade à contaminação, devido às barreiras naturais entre a superfície do solo e o aquífero subterrâneo (CARNEIRO, 2002).

Devido a lenta circulação das águas subterrâneas em função das características do meio poroso onde se dá o fluxo, uma contaminação pode levar muito tempo até se manifestar claramente, mas uma vez contaminada as águas subterrâneas a sua recuperação, dependendo do tipo de contaminante, poderá exigir um tempo muito longo e até mesmo se mostrar economicamente inviável (CARNEIRO, 2002).

Diversos estudos realizados na década de 70 na América do Norte e Europa indicaram que grande parte dos problemas de poluição das águas subterrâneas foram causados por aterros de resíduos sólidos. Os aterros que foram instalados em regiões onde apresentavam arenitos, conglomerados e rochas fraturadas resultaram em contaminação dos aquíferos adjacentes pela percolação do chorume. Portanto devemos estar sempre atentos em relação ao espalhamento da pluma de poluição, pois dependendo das condições hídricas do local ela pode se espalhar por centenas de quilômetros (ELIS, 1999).

#### **2.4.1 Características físico-químicas do chorume**

Vários fatores afetam as características do chorume, desde a sua idade, a composição dos resíduos e até os inúmeros processos biológicos. Os principais parâmetros utilizados na caracterização físico-química do chorume são: (COLMANETTI, 2000).

- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – Segundo (SAWYER et al., 1994) a DBO é definida como a quantidade de oxigênio que a bactéria necessita para estabilizar matéria orgânica biodegradável em condições aeróbicas. Este é um processo oxidativo que ocorre em solução aquosa, onde as bactérias servem de meio de oxidação de matéria orgânica. A cinética deste processo é regida

pela temperatura do sistema e pela população de bactérias. Segundo (POHLAND, F. G. e HARPER, 1985) as bactérias aeróbicas que decompõem a matéria orgânica presente nos rejeitos, com o tempo ocorre a diminuição da DBO e, com isso, a decomposição torna-se mais lenta. Daí se inicia a fase anaeróbica, onde ocorre hidrólise e fermentação do resíduo; nesta etapa diminui-se a concentração de carbono orgânico enquanto aumentam as concentrações de amônia e os teores de condutividade elétrica.

- Demanda química de oxigênio (DQO) – a DQO avalia a quantidade de oxigênio dissolvido que é consumido em meio ácido que leva à degradação de matéria orgânica. O valor obtido na DQO é sempre superior ao da DBO, já que se oxidam por este método também as substâncias não biodegradáveis. A relação entre os dois parâmetros é indicativo da qualidade da água. Segundo (Reichert, 1999), a relação DBO/DQO é um indicador da quantidade de matéria orgânica que é biodegradável, assim sendo esta razão diminui com a idade do aterro. Nos anos iniciais esta relação é de 0,5 a 0,8, passando a 0,07 a 0,08 após vários anos. Isso ocorre devido à diminuição dos nutrientes, que vão sendo consumidos, restando apenas a parte de difícil biodegradação.
- Potencial Hidrogeniônico (pH) - O pH é uma medida da concentração de hidrônio, é usado para expressar o caráter ácido ou básico de uma solução. Segundo (Sorenson 1909), citado por (Sawyer *et al.* 1994), os valores de pH estão em uma escala que vai do 0 até 14, com pH igual a 7 em 25°C sendo a representação de uma solução neutra; os valores menores que 7 são caracterizados como soluções ácidas e os valores acima de 7 são caracterizados como básicos. O chorume, inicialmente, possui caráter ácido, porém com o passar do tempo torna-se básico. Quando o chorume está ácido, com pH próximo de 6, é um indício de que o chorume é novo, se está básico, com pH próximo de 8, isso indica que o chorume já se encontra na fase metanogênica, nesta fase ocorre a degradação da matéria orgânica pela atividade de bactérias anaeróbicas, transformando os ácidos voláteis em metano (CH<sub>4</sub>) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>), que caracteriza o chorume velho (GIORDANAO *et al.*, 2011).
- Nitrogênio – Os compostos de nitrogênio são de grande interesse ambiental, pois participam de processos importantes para a nutrição das plantas. No que diz respeito ao estudo da qualidade das águas, as espécies de maior interesse

são: amônia, nitrogênio, nitrito, nitrato e ureia. A relação amônia/nitrato é um indicativo das condições de oxigenação do aterro, pois em condições aeróbicas a amônia é oxidada a nitrito e o nitrito a nitrato; já em condições anaeróbicas ocorre o inverso: nitrato é reduzido a nitrito que é reduzido a nitrogênio.

## **2.5 Aguas subterrâneas**

Água subterrânea é toda a água que ocupa a zona saturada do subsolo ou, num sentido mais amplo, toda a água situada abaixo da superfície do solo. (ABNT, 1993)

A contaminação das águas ocorre pela introdução de micro-organismos, substâncias tóxicas, ou outras espécies que originalmente não estavam contidas na água em questão, dessa forma alterando as características de potabilidade e/ou balneabilidade do recurso hídrico (CAVALCANTTI, 2013).

É necessário distinguir entre os termos contaminação e poluição, visto que contaminação se refere à simples transmissão de qualquer quantidade de elementos, compostos ou micro-organismos que possam prejudicar a saúde do homem ou de animais que a bebem. A definição de poluição é atrelada à legislação, pela Lei 6.938/81, que define poluição como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar das populações; criando condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetando desfavoravelmente a biota; afetando as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, e lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais (CAVALCANTTI, 2013).

## **2.6 Legislação vigente acerca da qualidade das águas subterrâneas: resolução CONAMA nº 396 de 3 de abril de 2008**

No Brasil o órgão deliberativo máximo acerca de assuntos ambientais é o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que é um colegiado responsável pela adoção de medidas de natureza consultiva e deliberativa acerca do Sistema Nacional do Meio Ambiente.

O CONAMA é responsável, dentre outras coisas, pelo estabelecimento de normas e critérios para o licenciamento ambiental e pelo estabelecimento de padrões

de controle da poluição ambiental, tais atribuições são exercidas por meio de atos administrativos normativos, chamados de resoluções.

A resolução do CONAMA nº 396 é o dispositivo legal que dita a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas em diferentes classes, de acordo com suas características físico-químicas e usos preponderantes.

O capítulo I da resolução nº 396 do CONAMA define uma série de conceitos importantes para a análise de águas subterrâneas, aqui estão listadas as definições mais importantes para o contexto deste trabalho.

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

I - **Águas subterrâneas**: águas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo;

[...]

IV - **Classe de qualidade**: conjunto de condições e padrões de qualidade de água necessários ao atendimento dos usos preponderantes, atuais e futuros;

[...]

VIII - **Enquadramento**: estabelecimento da **meta ou objetivo de qualidade da água (Classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido** em um aquífero, conjunto de aquíferos ou porção desses, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo;

IX - **Limite de Detecção do Método (LDM)**: menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;

X - **Limite de Quantificação Praticável (LQP)**: menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão, pelo método utilizado;

[...]

XIV - **Padrão de qualidade**: valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade de água, estabelecido com base nos valores de referência de qualidade e nos valores máximos permitidos para cada um dos usos preponderantes;

XV - **Parâmetro de qualidade da água**: substâncias ou outros indicadores representativos da qualidade da água;

[...]

XVIII - **Usos preponderantes**: principais usos das águas subterrâneas que incluem, consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação;

XIX - **Valor de Referência de Qualidade (VRQ)**: concentração ou valor de um dado parâmetro que define a qualidade natural da água subterrânea; e

XX - **Valor Máximo Permitido (VMP)**: limite máximo permitido de um dado parâmetro, específico para cada uso da água subterrânea. (BRASIL, 2008, Capítulo I das definições, p.64)

O capítulo II da resolução nº 396 do CONAMA define as classes de águas subterrâneas em função do seu uso e de suas características físico-químicas.

Art. 3º As águas subterrâneas são classificadas em:

I - **Classe Especial**: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses **destinadas à preservação** de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;

II - **Classe 1**: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem

tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

III - Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

IV - **Classe 3:** águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, **com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas**, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas **que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante**, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

V - Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e

VI - Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso. (BRASIL, 2008, Capítulo II da classificação das águas subterrâneas, p.64)

O capítulo III da resolução nº 396 do CONAMA define as condições e padrões de qualidade das águas, aqui estão listadas as definições mais importantes para o contexto deste trabalho.

[...]

Art. 12. Os parâmetros a serem selecionados para subsidiar a proposta de enquadramento das águas subterrâneas em classes deverão ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeológicas, hidrogeoquímicas, das fontes de poluição e outros critérios técnicos definidos pelo órgão competente.

Parágrafo único. Dentre os parâmetros selecionados, deverão ser considerados, no mínimo, Sólidos Totais Dissolvidos, nitrato e coliformes termotolerantes.

Art. 13. Os órgãos competentes deverão monitorar os parâmetros necessários ao acompanhamento da condição de qualidade da água subterrânea, com base naqueles selecionados conforme o artigo 12, bem como pH, turbidez, condutividade elétrica e medição de nível de água.

§ 1º A frequência inicial do monitoramento deverá ser no mínimo semestral e definida em função das características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas dos aquíferos, das fontes de poluição e dos usos pretendidos, podendo ser reavaliada após um período representativo.

§ 2º Os órgãos competentes deverão realizar, a cada cinco anos, uma caracterização da qualidade da água contemplando todos os parâmetros listados no Anexo I, bem como outros que sejam considerados necessários. [No Distrito Federal os órgãos competentes são a ADASA e a CAESB.]

§ 3º Os resultados do monitoramento deverão ser analisados estatisticamente e as incertezas de medição consideradas.

§ 4º A avaliação da qualidade da água subterrânea deverá ser complementada, quando tecnicamente justificado, por meio de testes de toxicidade com organismos apropriados para cada um dos usos ou por análises toxicológicas adequadas.

§ 5º Na hipótese dos estudos referidos no parágrafo anterior tornarem-se necessários em decorrência da atuação de empreendedores identificados, as despesas da investigação correrão às suas expensas.

[...]

Art. 17. Para atendimento desta Resolução, as amostragens, as análises e o controle de qualidade para caracterização e monitoramento das águas subterrâneas deverão adotar os seguintes procedimentos mínimos:

I - As amostras de água subterrânea deverão ser coletadas utilizando métodos padronizados em pontos de amostragem que sejam representativos da área de interesse;

II - No caso da amostragem ser realizada em poços tubulares e de monitoramento, estes deverão ser construídos de acordo com as normas técnicas vigentes;

III - as análises deverão ser realizadas em amostras íntegras, sem filtração ou qualquer outra alteração, a não ser o uso de preservantes que, quando necessários, deverão seguir as normas técnicas vigentes;

IV - As análises mencionadas no inciso III, quando tecnicamente justificado, deverão também ser realizadas na fração dissolvida;

V - As análises físico-químicas deverão ser realizadas **utilizando-se métodos padronizados**, em laboratórios que atendam aos limites de quantificação praticáveis, listados no Anexo I desta Resolução;

VI - No caso de uma substância ocorrer em concentrações abaixo dos limites de quantificação praticável-LQP, aceitar-se-á o resultado como ausente para fins de atendimento desta Resolução;

VII - no caso do limite de quantificação da amostra-LQA ser maior do que o limite de quantificação praticável-LQP, este também será aceito para atendimento desta Resolução, desde que tecnicamente justificado; e

VIII - **no caso de a substância ser identificada na amostra entre o LDM e o LQA, o fato deverá ser reportado no laudo analítico** com a nota de que a concentração não pode ser determinada com confiabilidade, não se configurando, neste caso, não conformidade em relação aos VMPs definidos para cada classe.

Art. 18. Os resultados das análises deverão ser reportados em laudos analíticos contendo, no mínimo:

I - Identificação do local da amostragem, data e horário de coleta entrada da amostra no laboratório, anexando a cadeia de custódia;

II - Indicação do método de análises utilizado para cada parâmetro analisado;

III - limites de quantificação praticados pelo laboratório e da amostra, quando for o caso, para cada parâmetro analisado;

IV - Resultados dos brancos do método e “surrogates” (rastreadores);

V - Incertezas de medição para cada parâmetro; e

VI - Ensaios de adição e recuperação dos analitos na matriz (spike).

Parágrafo único. Outros documentos, tais como cartas controle, cromatogramas e resultados obtidos em ensaios de proficiência, poderão ser solicitados a qualquer tempo pelo órgão ambiental competente.

[...] (BRASIL, 2008, Capítulo III das condições de qualidade das águas, p.66)

Os parâmetros com maior probabilidade de ocorrência nas águas subterrâneas estão listados no Anexo I da resolução nº 396 do CONAMA, assim como os respectivos VMP e LQP, de acordo com o uso preponderante. Aqui estão transcritos os dados constantes no Anexo I para os parâmetros que foram analisados neste trabalho.

Na Tabela 1 abaixo os parâmetros são identificados por seus nomes e respectivos números de registro na Chemical Abstracts Service – CAS, que um número de identificação única para cada substância conhecida, produzido pela Sociedade Americana de Química (American Chemical Society).

Tabela 1 – Parâmetros do anexo I da resolução do CONAMA nº 396 que foram analisados no presente trabalho.

Parâmetro	Nº CAS	Uso preponderante			LQP
		Consumo humano	Consumo animal	Irrigação Recreação	
		µg/L			
Cloreto	16887-00-6	250000		100000 - 700000	400000 2000
Sódio	74440-23-5	200000			300000 1000
Sólidos totais dissolvidos		1000000			2000
Sulfato		250000	1000000		400000 5000

Fonte: Brasil (2008)

## 2.7 Resultados anteriores do enquadramento dos aquíferos no DF

Segundo o artigo 6º da resolução nº 396 do CONAMA os Valores de referência de qualidade natural das águas subterrâneas – VRQ serão definidos pelos órgãos competentes, no DF os órgãos responsáveis são a Companhia de Saneamento do Distrito Federal – CAESB e a Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento do Distrito Federal – ADASA.

A Tabela 2 abaixo mostra os parâmetros que cada um destes órgãos usa em suas análises.

Tabela 2: Parâmetros de análise da CAESB e da ADASA

CAESB	ADASA
Alcalinidade (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidade HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cloretos	Alumínio Magnésio
Coliformes totais	Cálcio Manganês
Condutividade elétrica (µS/cm)	Cloro Nitrito e nitrito
Dureza total	CO <sub>2</sub> livre Nitrogênio - amônia
Ferro total	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Nitrogênio total
Manganês	Coliformes totais pH
Nível	Condutividade elétrica Potássio
pH	Demanda química de oxigênio Sódio
Presença de E. Coli	Dureza Sólidos em suspensão
Profundidade da coleta	E. Coli Sólidos totais dissolvidos
Temperatura ambiente	Ferro total Sulfato
Temperatura da amostra	Flúor Sulfeto
Turbidez	Fosfato Turbidez

Fonte: CASTANHEIRAS (2016)

Conforme artigo 2º inciso VI da resolução nº 396 do CONAMA:

**Enquadramento:** estabelecimento da **meta ou objetivo de qualidade da água (Classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido** em um aquífero, conjunto de aquíferos ou porção desses, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo; [...] (BRASIL, 2008 p.64)

Assim sendo o enquadramento é uma meta ou objetivo de se manter ou fazer com que os aquíferos apresentem determinados parâmetros físico-químicos dentro de um intervalo específico, de acordo com a classe e os usos preponderantes destes aquíferos.

Conforme artigo 6º inciso VI da resolução nº 396 do CONAMA:

**Art. 6º Os padrões das Classes 1 a 4 deverão ser estabelecidos com base nos Valores de Referência de Qualidade – VRQ**, determinados pelos órgãos competentes, e nos **Valores Máximos Permitidos para cada uso preponderante**, observados os Limites de Quantificação Praticáveis – LQPs apresentados no Anexo I. (BRASIL, 2008 p.65)

Portanto é necessário definir os parâmetros de análise para cada classe e seus Valores de referência de qualidade natural das águas subterrâneas – VRQ e os Valores máximos permitidos – VMP para cada uso preponderante.

Para a definição do VRQ elencou-se os parâmetros com maior relevância para o contexto hidrológico do DF para os seguintes usos: consumo humano, dessedentação animal, irrigação e recreação, que são os usos considerados nobres e que precisam atingir limites mais estritos de algumas espécies químicas. (CASTANHEIRAS, 2016)

Os VRQs são traçados de acordo com o perfil geológico de onde se encontram os aquíferos, sendo que no DF a separação fundamental é entre as águas com contexto geológico no qual estão presentes rochas carbonáticas e os que não possuem presença de tais minerais. A Tabela 3 abaixo mostra os VRQs para cada um dos parâmetros para águas carbonáticas e não carbonáticas, sendo que o único parâmetro que difere entre elas é o STD: as águas não-carbonáticas tem um limite maior para este parâmetro e estão identificadas por um asterisco (\*) na tabela abaixo. (CASTANHEIRAS, 2016)

Tabela 3 – VRQs para os aquíferos do DF

Classe especial e classe 1	Classe 2
NO <sub>3</sub> < 300 µg/L	300 µg/L < NO <sub>3</sub> < 2500 µg/L
Na < 1000 µg/L	1000 µg/L < Na < 3000 µg/L
Cl < 2000 µg/L	2000 µg/L < Cl < 2500 µg/L

C total ausente	C total ausente
CTT ausente	CTT ausente
STD < 50000 µg/L	5000 µg/L < STD
STD < 90000 µg/L *	STD < 90000 µg/L *
	0 < Mn < 100 µg/L
	0 < Fe < 200 µg/L
	0 < K < 1000 µg/L

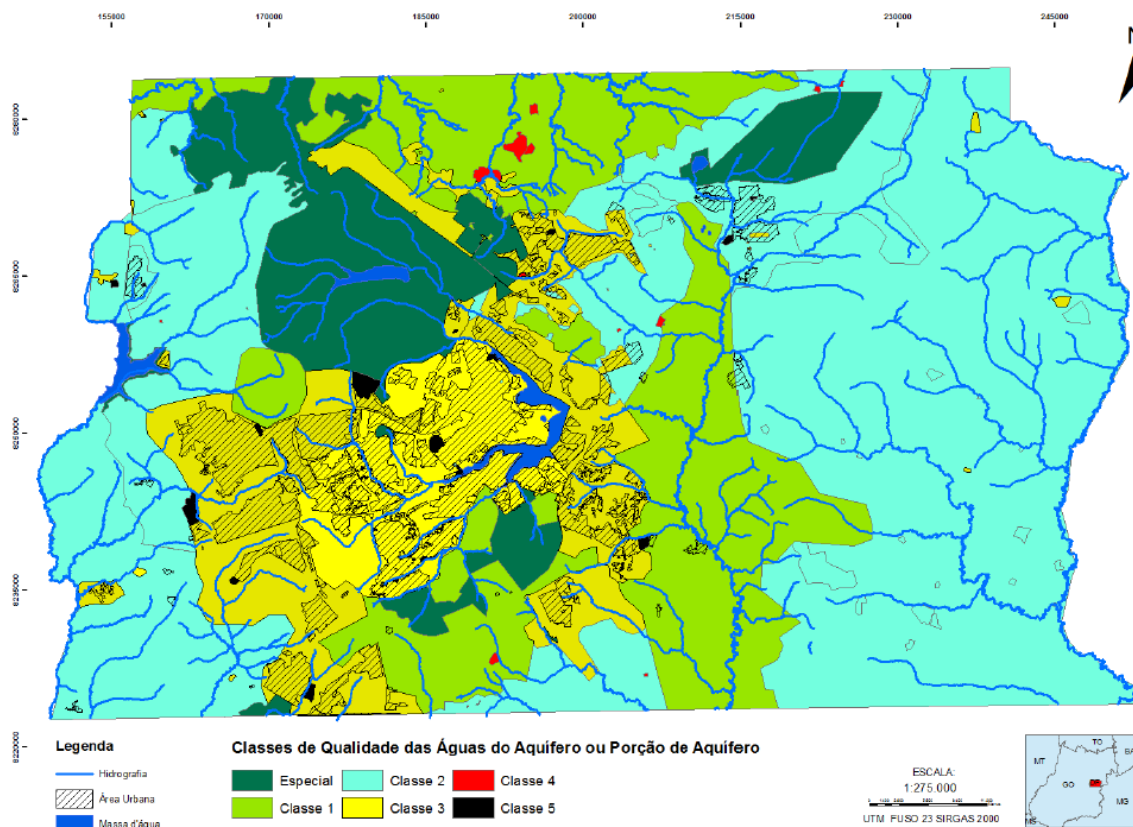
Classe 3	Classe 4
2500 µg/L < NO <sub>3</sub> < 10000 µg/L	10000 µg/L < NO <sub>3</sub> < 20000 µg/L
3000 µg/L < Na < 5000 µg/L	5000 µg/L < Na < 10000 µg/L
2500 µg/L < Cl < 5000 µg/L	5000 µg/L < Cl < 12000 µg/L
C total ausente	0 < C total < 1000 NMP/100 mL
CTT ausente	0 < CTT < 500 NMP/100 mL
50000 µg/L < STD < 60000 µg/L	60000 µg/L < STD < 100000 µg/L
90000 µg/L < STD < 110000 µg/L	110000 µg/L < STD < 200000 µg/L
*	*
100 < Mn < 200 µg/L	200 < Mn < 2000 µg/L
200 < Fe < 300 µg/L	300 < Fe < 3000 µg/L
1000 < K < 2500 µg/L	2500 < K < 5000 µg/L
0 < Benzeno < 5 µg/L	0 < Benzeno < 10 µg/L
0 < F < 1000 µg/L	1000 < F < 2000 µg/L
	0 < Tolueno < 170 µg/L
	0 < Estireno < 20 µg/L
	0 < Xilenos < 300 µg/L
	0 < Fosfato < 250 µg/L
	0 < Chumbo < 5000 µg/L
	Cloestrídios ausentes
	0 < Cromo (III e IV) < 50 µg/L
	0 < Cobre < 200 µg/L
Classe 5	
NO <sub>3</sub> > 20000 µg/L	Benzeno > 10 µg/L
Na > 10000	F > 2000 µg/L
Cl > 12000	Tolueno > 170 µg/L
C total > 1000 NMP/100 mL	Estireno > 20 µg/L
CTT > 500 NMP/100 mL	Xilenos > 300 µg/L
STD > 100000 µg/L	Fosfato > 250 µg/L
STD > 200000 µg/L *	Chumbo > 5000 µg/L
Mn > 2000 µg/L	Cloestrídios ausentes
Fe > 3000 µg/L	Cromo (III e IV) > 50 µg/L
K > 5000 µg/L	Cobre > 200 µg/L

Fonte: Adaptado de CASTANHEIRAS (2016)

As águas do DF tiveram sua qualidade diminuída, conforme evidencia o resultado do estudo de CASTANHEIRA 2016, pois alguns aquíferos tiveram sua

classe rebaixada. A **Figura 9** abaixo mostra o antigo enquadramento, onde apenas algumas áreas estão classificadas como classe 4 ou 5.

Figura 9 – Mapa do antigo enquadramento dos aquíferos do DF

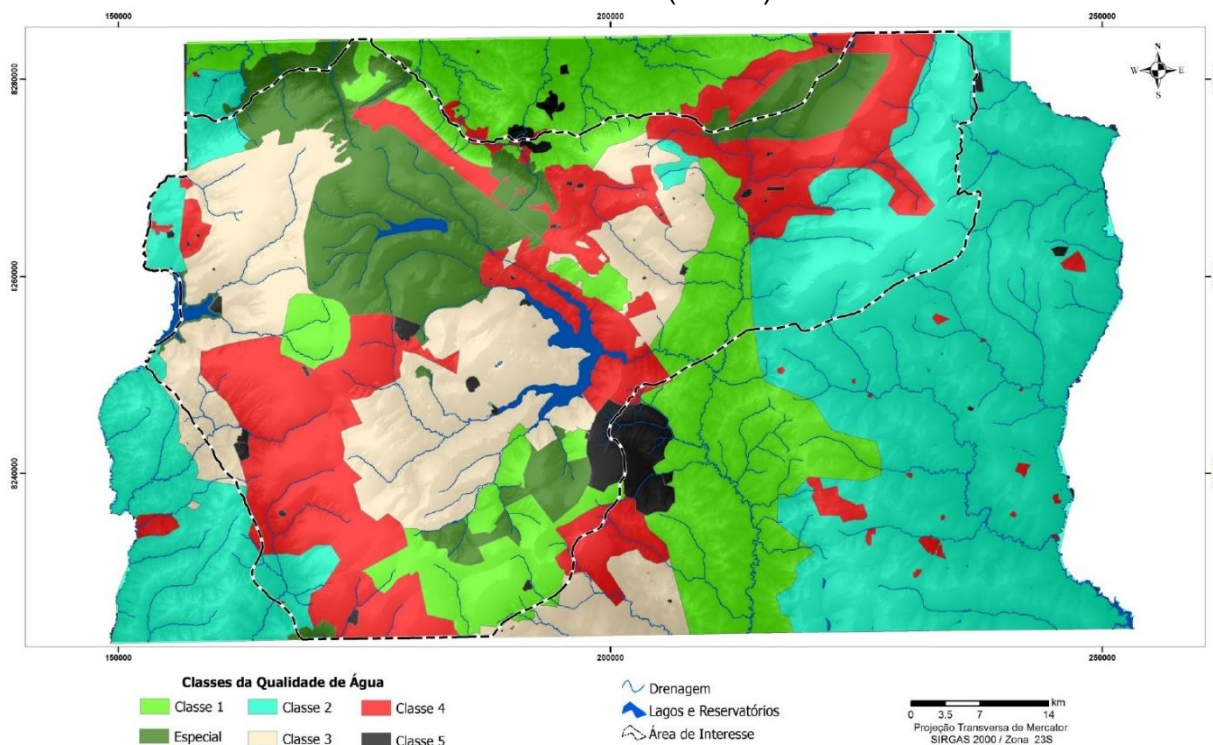


Fonte: CASTANHEIRAS (2016)

Um novo enquadramento dos aquíferos do DF foi produto do trabalho de CASTANHEIRA 2016, com base em um estudo estatístico dos dados de análises realizadas pela CAESBE e pela ADASA em mais de duzentos poços de monitoramento. A proposta de enquadramento foi encaminhada para apreciação e validação socioinstitucional dos órgãos competentes locais.

O enquadramento foi ratificado pela ADASA, pois esta cita o enquadramento de CASTANHEIRA, 2016 em um de seus laudos técnicos, de onde foi extraída a **Figura 10**, que o mapa com o novo enquadramento dos aquíferos do DF de autoria de CASTANHEIRAS, onde as áreas em verde escuro representam os aquíferos enquadrados como especiais, verde claro os enquadrados como classe 1, azul os enquadrados como classe 2, cinza os enquadrados como classe 3, vermelho os enquadrados como classe 4 e preto os enquadrados como classe 5.

Figura 10 – Mapa de enquadramento dos aquíferos ou porções dos aquíferos do distrito federal (metas)



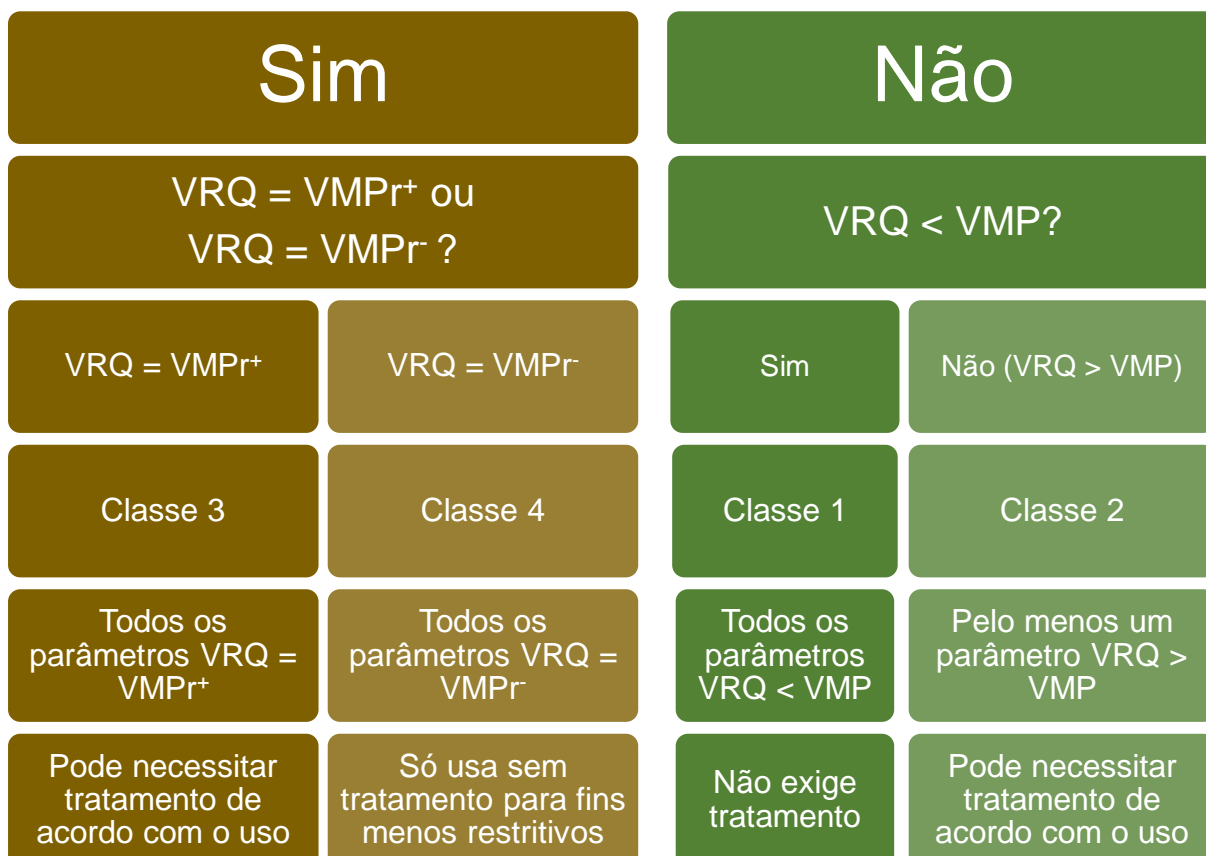
Fonte: CASTANHEIRAS (2016) apud ADASA 2018

Note que na **Figura 9** poucas áreas estão na classe 4 e as de classe 5 apenas nas estações de tratamento de efluentes – ETE. Enquanto na **Figura 10** algumas áreas apresentam qualidade da água detectada em uma classe menor do que a qual fora enquadrada anteriormente, o que indica que tais áreas têm sido contaminadas.

O enquadramento é feito levando em consideração diversos fatores, sendo que o uso preponderante é o que tem maior peso na avaliação, assim sendo pode-se simplificar o enquadramento dos aquíferos em função do VMP para cada uso preponderante e da alteração da água em decorrência da ação antrópica, conforme o organograma da **Figura 11** abaixo:

Figura 11 – Organograma para a classificação simplificada de aquíferos

## Alteração por ação antrópica?



Fonte: Adaptado de MESTRINHO (2012), apud CASTANHEIRAS (2016).

Onde VMPr<sup>+</sup> representa o parâmetro mais restritivo e VMPr<sup>-</sup> representa o parâmetro menos restritivo.

### 2.8 Volumetria

Volumetria é um tipo de análise quantitativa baseada na medida do volume de uma solução padronizada (uma solução que se conhece a concentração), chamada de titulante, que se faz necessário para reagir completamente com uma solução de determinado analito, chamada de titulado. Sabendo a concentração e o volume do titulante utilizado deduz-se a quantidade de matéria de analito presente na amostra (VOGEL, 1989).



$$n = \frac{C_t * v_t}{\left(\frac{a}{b}\right)} \quad (2)$$

Para uma reação química genérica (1) onde “A” representa o titulante e “B” o titulado, podemos calcular a quantidade de matéria do titulado em função do volume e da concentração do titulante e da estequiometria da reação química (2), onde “ $n$ ” representa a quantidade de matéria do analito, “ $C_t$ ” a concentração molar do titulante, “ $v_t$ ” o volume, em litros, do titulante que foi usado, “ $a$ ” o coeficiente estequiométrico do titulante e “ $b$ ” o coeficiente estequiométrico do analito.

O processo em que se adiciona titulante ao titulado até que a reação química esteja completa se denomina titulação. O ponto em que, de fato, ocorreu o fim da reação é chamado de ponto de equivalência ou ponto final teórico, já o ponto em que o fim da reação é detectado por alguma mudança física (como a mudança de coloração de um indicador ou uma mudança do pH da solução) é chamado de ponto final (VOGEL, 1989).

Em uma titulação ideal o ponto final coincide com o ponto de equivalência, porém isso não é o que acontece na prática, esta defasagem entre o ponto final e o ponto de equivalência é a fonte do erro intrínseco da volumetria (VOGEL 1989).

O indicador e as condições experimentais devem ser cuidadosamente selecionados de modo que a diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência seja a menor possível (VOGEL 1989).

Para que uma análise volumétrica possa ser empregada é necessário que o sistema cumpra com algumas condições: (VOGEL, 1989).

1. Deve existir uma reação química de modo que o analito reaja completamente com o titulante;
2. Tal reação deve ser relativamente rápida, podendo um catalizador ser adicionado se necessário;
3. Em tal reação química deve ocorrer alguma alteração de uma propriedade física ou química do sistema no ponto de equivalência;
4. Deve existir um indicador adequado para a reação, que é aquele que provoca uma mudança brusca na aparência do sistema com o ponto final. Caso um indicador adequado não exista, pode-se usar de outros métodos para detectar o ponto final: a) o potencial entre um eletrodo de referência e um eletrodo indicador (titulação potenciométrica); b) a mudança na condutividade da solução (titulação condutimétrica); c) a corrente elétrica que passa, ao se aplicar certa voltagem, pela solução entre um eletrodo indicador e um eletrodo

despolarizado (titulação amperométrica); d) uma mudança no espectro de absorvância de luz da solução (titulação espectrofotométrica) (VOGEL, 1989).

Normalmente métodos volumétricos são capazes de alta precisão, podendo chegar a uma parte em mil. Suas vantagens sobre métodos gravimétricos são óbvias: o aparato laboratorial necessário é mais simples e geralmente são análises mais rápidas. Os equipamentos necessários para se desenvolver uma volumetria são: bureta graduada, pipetas (graduadas e volumétricas), padrão primário para padronização de reagentes, indicadores ou um equipamento eletroanalítico que detecte o ponto final (VOGEL, 1989).

As volumetrias podem ser divididas em volumetrias de neutralização, de complexação, de precipitação e de oxirredução.

Volumetrias de neutralização são aquelas em que o titulante é um ácido e o titulado uma base ou vice-versa; volumetrias de complexação, que são aquelas volumetrias em que a reação entre o titulante e o titulado envolvem a combinação de espécies que formam um complexo como produto, um exemplo clássico são as titulações com o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). A volumetrias de precipitação, são aquelas que o produto da reação entre o titulante e o titulado é insolúvel no solvente usado; e as titulações de oxirredução, são aquelas que envolvem transferência de elétrons entre os reagentes, mediante uma mudança no número de oxidação (VOGEL 1989).

### **2.8.1 Volumetria ácido-base**

A volumetria ácido-base é o tipo mais simples de titulação, a reação envolvida neste processo é uma reação de dupla troca, onde um ácido reage com uma base gerando um sal e água.



Deste modo, as titulações ácido base podem ser: ácido forte contra base forte, ácido forte contra base fraca (ou o contrário), a depender deste fator pode-se ter diferentes curvas de titulação (VOGEL, 1989).

Uma importante ferramenta para o estudo das titulações ácido-base é a curva de titulação: um gráfico que relaciona o pH da solução com o volume de titulante (ácido ou base) adicionado ao sistema. Usando um eletrodo de hidrogênio, tal gráfico pode

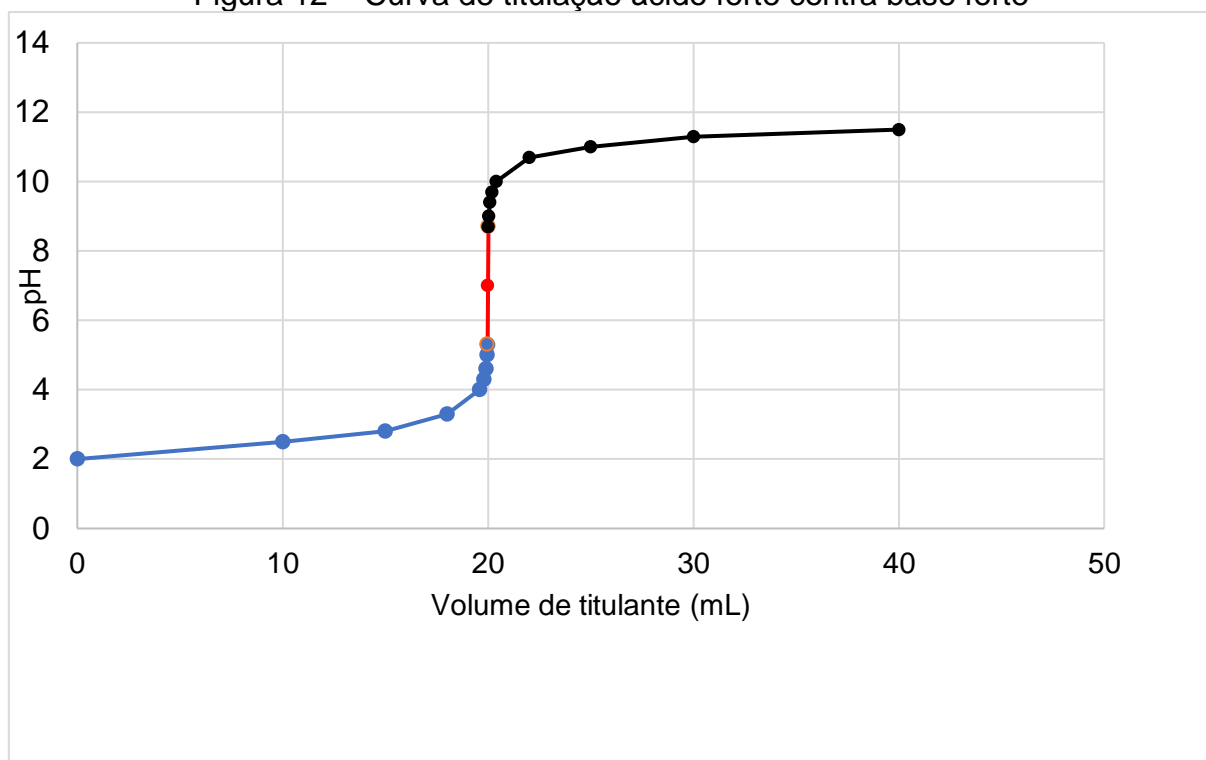
ser obtido para cada uma das possibilidades de reações (ácido forte contra base forte e ácido forte contra base fraca) (VOGEL, 1989).

O mecanismo da neutralização pode ser compreendido ao se estudar a mudança na concentração do íon hidrônio durante a titulação. Nas vizinhanças do ponto de equivalência ocorre uma mudança brusca no valor do pH, o que é de suma importância visto que é esta mudança de pH que determina qual o indicador aplicável para determinada reação, pois para que um indicador possa ser usado sua mudança de coloração deve se dar em uma faixa de pH que compreenda a mudança brusca de pH no ponto de equivalência da reação estudada (VOGEL, 1989).

### 2.8.1.1 Neutralização de um ácido forte por uma base forte

Uma curva de titulação, para 20 mL de ácido clorídrico 0,01M usando hidróxido de sódio 0,01M como titulante está representada na **Figura 12**.

Figura 12 – Curva de titulação ácido forte contra base forte



Fonte: Adaptado de VOGEL (1989)

Em uma curva de titulação de ácido forte contra base forte existem quatro regiões definidas: 1) antes da adição de titulante – neste momento o pH é definido pela concentração de ácido em solução. 2) Antes do ponto de equivalência (linha azul na **Figura 12**) – neste momento o pH é definido pela concentração de ácido não reagido remanescente. 3) No ponto de equivalência (ponto vermelho na **Figura 12**) –

neste momento o pH é definido apenas pela autoionização da água, pois todo analito presente já reagiu com o titulante. 4) Após o ponto de equivalência (linha preta na **Figura 12**) – quando todo ácido tiver reagido qualquer excesso de base adicionado fará o pH aumentar, deste modo após o ponto de equivalência o pH é definido pelo excesso de titulante (VOGEL, 1989).

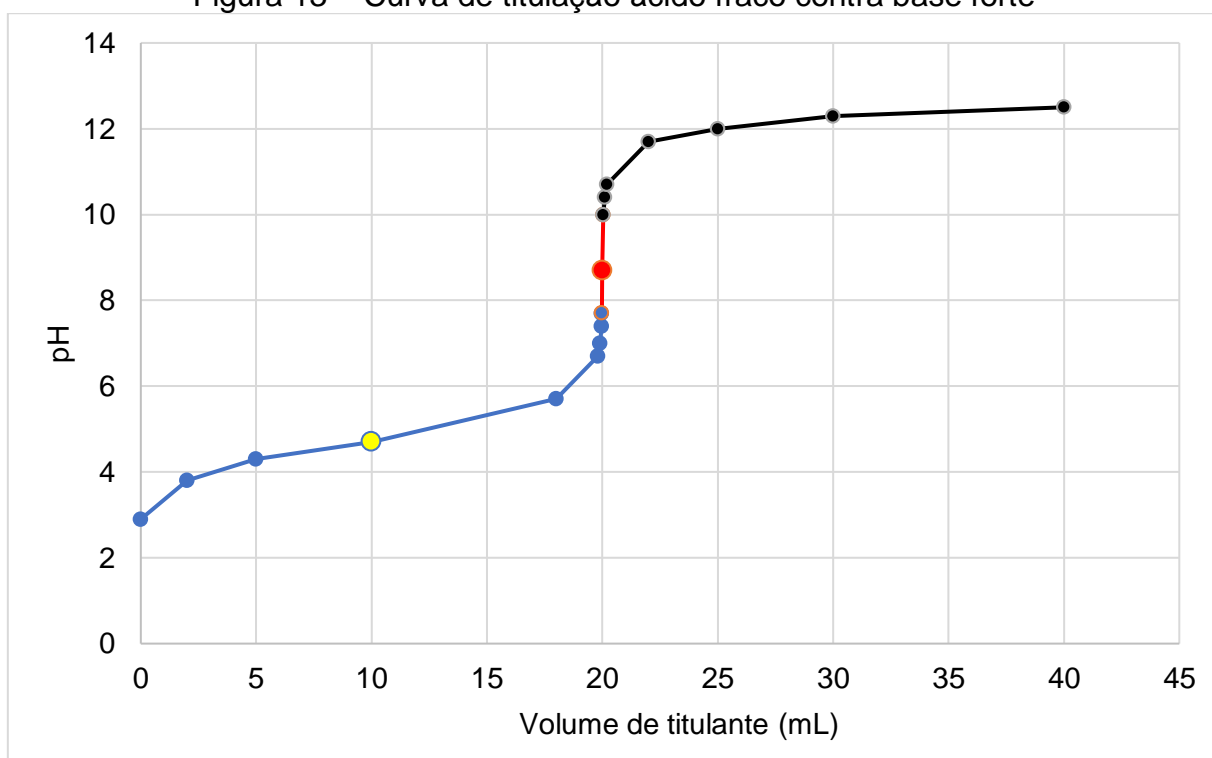
Em uma titulação ácido forte contra base forte ambos compostos estão completamente dissociados em solução e a reação entre eles é completa e praticamente instantânea. Portanto no ponto de equivalência existirá apenas sal, cloreto de sódio neste exemplo, e água. Desse modo, o pH do ponto de equivalência para uma neutralização ácido forte contra base forte é 7, visto que todo íon hidróxido e íon hidrônio presente em solução neste momento é proveniente da autoionização da água (VOGEL, 1989).

Para a análise quantitativa o ponto de interesse está na mudança abrupta de pH que acontece nas vizinhanças do ponto de equivalência, pois é esta mudança súbita que indica a neutralização do sistema (VOGEL, 1989).

#### 2.8.1.2 Neutralização de um ácido fraco por uma base forte

Uma curva de neutralização de 20 mL de ácido acético usando íon hidróxido de sódio 0,01M como titulante está representada na **Figura 13**.

Figura 13 – Curva de titulação ácido fraco contra base forte



Fonte: Adaptado de VOGEL (1989)

Na curva de titulação de um ácido fraco contra uma base forte existem cinco regiões definidas: 1) Antes de iniciar a titulação – o pH é definido pelo equilíbrio entre o ácido fraco e a água, desse modo o pH é definido pela constante ácida do ácido em questão, neste exemplo o pH é regido pelo equilíbrio de dissolução do ácido acético: (VOGEL, 1989).

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,82 \times 10^{-5} \quad (4)$$

Neste exemplo, temos 20 mL de ácido acético 0,01M. A concentração do íon hidrônio do sistema, antes da adição de base, pode ser calculado como:

$$[H^+]^2 = [CH_3COOH]K_a \quad (5)$$

Fazendo com que:

$$[H^+] = \sqrt{[CH_3COOH]K_a} \quad (6)$$

De modo que

$$pH = -\log(\sqrt{[CH_3COOH]K_a}) \quad (7)$$

Assim sendo, antes da adição de titulante o pH = 2,87. 2) Antes do ponto de equivalência (linha azul na **Figura 13**) – quando um ácido fraco reage com uma base forte (ou quando uma base fraca reage com um ácido forte) um tampão é gerado, pois a partir da adição da base, as formas hidrogenadas e não hidrogenadas do ácido fraco passam a coexistir em solução, desta maneira o pH antes do ponto de equivalência vai depender da constante ácida do ácido em questão e da concentração da base conjugada, segundo a equação de Henderson–Hasselbalch: (VOGEL, 1989).

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (8)$$

Esta relação é que rege o pH do sistema até o ponto de equivalência.

3) Metade do volume de equivalência (ponto amarelo na **Figura 13**) – outro ponto importante em uma curva de titulação de ácido fraco por base forte é o ponto onde foi adicionado metade do volume de equivalência. Neste ponto, a concentração do ácido é igual a concentração da base conjugada fazendo com que o valor de pH seja igual ao valor do potencial da constante de dissociação ácida (pKa) (VOGEL, 1989).

Quando 10 mL da base forem adicionados, o sistema pode ser descrito pela equação química abaixo:



O cálculo da concentração, no equilíbrio, de cada uma das espécies envolvidas foi feito usando a Tabela 4, que mostra a concentração inicial e a concentração no equilíbrio.

Tabela 4 – Cálculo de concentração de ácido acético e de acetato de sódio

	CH <sub>3</sub> COOH	NaOH	CH <sub>3</sub> COONa
Inicial (mol)	0,0002	0	0
Mudança (mol)	0,0001	0,0001	0,0001
Equilíbrio (mol)	0,0001	0,0001	0,0001
Concentração (mol/L)	0,00333	0,0033	0,00333

Fonte: elaborado pelo autor

Deste modo, aplicando os dados em (8), temos:  $pH = 4,74 + \log \log \left( \frac{[0,00333]}{[0,00333]} \right) = 4,74$

4) Ponto de equivalência (ponto vermelho na **Figura 13**) – no ponto de equivalência todo ácido reagiu, o pH é regido pelo equilíbrio de hidrólise da base conjugada. Deste modo,

$$K_b = \frac{x^2}{F - x} = \frac{K_w}{K_a} \quad (10)$$

Onde  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = x$  e “F” é a concentração inicial de ácido, ou seja, 0,01M, de modo que neste exemplo  $K_b = 5,49 \cdot 10^{-10}$ . Assim sendo a concentração de hidroxila pode ser calculada por:

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b F}}{2} \quad (11)$$

$$pOH = -\log_{10} x \quad (12)$$

$$pH = 14 - pOH \quad (13)$$

Neste exemplo  $pH = 8,7$ . (VOGEL, 1989)

5) Depois do ponto de equivalência (linha preta na **Figura 13**) – depois do ponto de equivalência existem dois fatores contribuindo para o pH do sistema: excesso de base adicionada e o equilíbrio de hidrólise da base conjugada. Como a base em questão é uma base forte, pode-se aproximar que a contribuição da hidrólise da base conjugada é desprezível, deste modo o pH é regido pelo excesso de base adicionado (VOGEL, 1989).

## 2.8.2 Volumetria de complexação

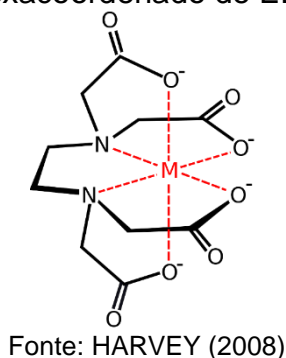
A volumetria de complexação se baseia na formação de complexos entre o titulante e o analito, de modo que a reação seja completa e somente um complexo seja formado. Os analitos geralmente são íons metálicos que agem como ácidos de Lewis (aceitadores de pares de elétrons), enquanto que os titulante são agentes complexantes que se comportam como bases de Lewis (doadores de pares de elétrons) (VOGEL, 1989).

O desafio deste tipo de volumetria é, justamente, garantir que somente um tipo de complexo ligante-analito seja formado, pois é comum a que exista mais de uma combinação de ligante-analito passível de ser formada, especialmente quando se adiciona um excesso de ligante (VOGEL, 1989).

Grande parte das volumetrias de complexação são realizadas usando-se ligantes polidentados, como é o caso do EDTA que é hexadentado, porém existem ligantes mais simples que também podem ser empregados com este objetivo, como por exemplo titulações onde o titulante é o íon cianeto ou fluoreto. Existe, porém, uma vantagem na utilização dos ligantes polidentados, chamados também de quelantes: ligantes polidentados formam complexos metálicos mais estáveis que ligantes monodentados similares, é o que se chama de efeito quelante (VOGEL, 1989).

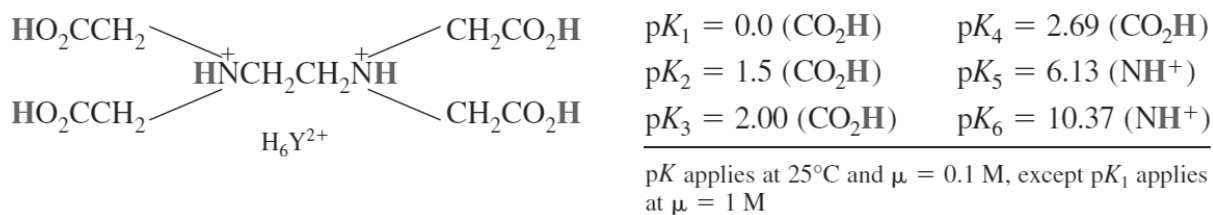
O EDTA é um ligante versátil, formando complexos com praticamente todos os cátions metálicos. O controle da reatividade do EDTA, fazendo com que ele se torne seletivo, se dá a partir do controle do pH do sistema e da adição de agentes mascarantes (VOGEL, 1989). A **Figura 14** mostra um complexo hexacoordenado de EDTA com um ligante metálico.

Figura 14 – Complexo hexacoordenado de EDTA com ligante metálico



O EDTA pode existir em solução em sua forma totalmente protonada, como mostrado na **Figura 15** abaixo:

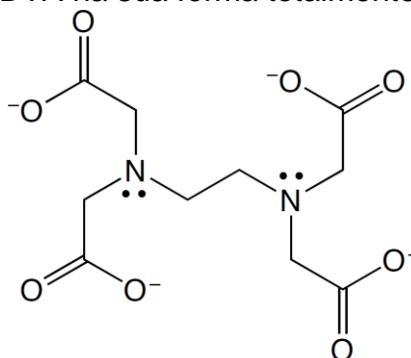
Figura 15 – EDTA na sua forma totalmente protonada



Fonte: HARRIS (2016)

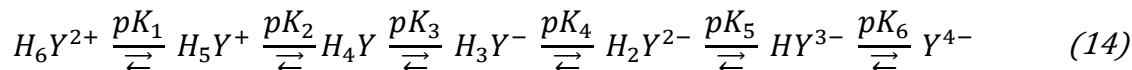
O EDTA também estar na forma totalmente desprotonada, mostrada na **Figura 16**, ou em uma forma intermediária, de acordo com o pH do sistema.

Figura 16 – EDTA na sua forma totalmente desprotonada



Fonte: HARVEY (2008)

Representando a sua forma totalmente desprotonada por  $Y^{4-}$  podemos escrever os equilíbrios de protonação do EDTA da seguinte maneira:

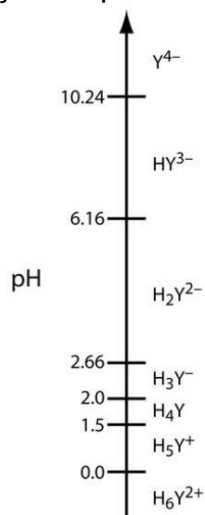


$pK_1=0,00$ ;  $pK_2=1,50$ ;  $pK_3=2,00$ ;  $pK_4=2,67$ ;  $pK_5=6,16$ ;  $pK_6=10,26$

Onde os quatro primeiros valores para  $pK$  se referem aos quatro hidrogênios dos ácidos carboxílicos, que se ionizam mais facilmente, enquanto que os dois últimos se referem aos hidrogênios dos grupos amônio (HARRIS, 2011).

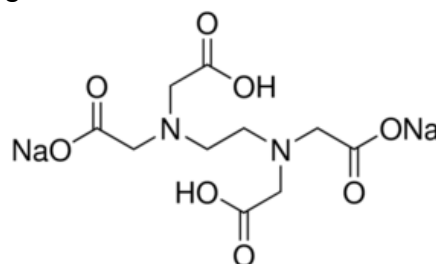
A **Figura 17** mostra qual forma do EDTA estará presente em solução em função do pH do sistema e a **Figura 18** mostra o sal dissódico do EDTA, que é muito comumente usado por ser mais solúvel em água do que sua forma ácida.

Figura 17 – Protonação do EDTA em função do pH do sistema



Fonte: HARVEY (2008)

Figura 18 – Sal dissódico de EDTA



Fonte: Sigma-Aldrich (2019)

Por ser um ácido poliprótico a forma predominante do EDTA em solução é uma função do pH, como pode ser notado na equação abaixo, a fração de EDTA totalmente desprotonada ( $\alpha_{Y^{4-}}$ ) depende da concentração de hidrônio na solução.

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \quad (15)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6}{[H^+]^6 + (K_1 [H^+]^5) + (K_1 K_2 [H^+]^4) + (K_1 K_2 K_3 [H^+]^3) + (K_1 K_2 K_3 K_4 [H^+]^2) + (K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 [H^+]) + (K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6)} \quad (16)$$

Quando EDTA desprotonado reage com íons metálicos para formar complexos, uma constante de formação para este processo pode ser definida:



$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[Y^{4-}][M^{n+}]} \quad (18)$$

Esta constante de formação leva em consideração a forma totalmente desprotonada  $y^{4-}$ , porém esta forma só está presente em maior proporção quando pH é maior que 10,3. Desta forma, convém escrever a constante de formação em função da concentração formal de EDTA:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[Y^{4-}][M^{n+}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{\alpha_{Y^{4-}}[EDTA][M^{n+}]} \quad (19)$$

Se o pH do sistema permanecer constante (sistema tamponado) a fração de  $Y^{4-}$  se torna constante, permitindo que a constante de formação se torne a constante de formação condicional  $K'_f$  (pH constante):

$$K'_f = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[EDTA][M^{n+}]} \quad (20)$$

Levando em consideração a constante de formação condicional a reação de complexação pode ser tratada como se todo EDTA livre estivesse em uma única forma:



A constante de formação condicional também pode levar em consideração o efeito da complexação entre o tampão e o analito: muitas vezes o tampão escolhido envolve o par  $NH_4^+/NH_3$ , o que faz surgir uma concorrência pelo analito, pois a amônia forma diversos complexos com vários cátions metálicos. Deste modo a concentração formal do analito será:

$$[M] = [M^{n+}] + [M(NH_3)^{n+}] + [M(NH_3)_2^{n+}] + [M(NH_3)_3^{n+}] + [M(NH_3)_4^{n+}] \quad (22)$$

E, portanto, a fração de metal não complexado será:

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (23)$$

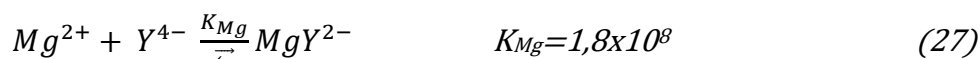
Assim sendo, a constante condicional pode ser reescrita como:

$$K'_f = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[EDTA][M^{n+}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[EDTA] \alpha_{M^{n+}} [M]} \quad (24)$$

$$K''_f = K_f \alpha_{Y^{4-}} \alpha_{M^{n+}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[EDTA][M]} \quad (25)$$

Esta é a constante condicional que leva em consideração tanto o pH da solução quanto a complexação de metal decorrente do uso de um tampão contendo amônia, ela depende apenas da concentração do complexo EDTA-metal e das concentrações formais do EDTA e do metal. Os valores das frações  $\alpha_{Y^{4-}}$  e  $\alpha_{M^{n+}}$  são tabelados e podem ser encontrados em diversas fontes, como HARRIS 2011, HARRIS 2016 e HARVEY 2008.

Quando pH é maior que 10,3 a forma totalmente desprotonada é a mais favorável. Na forma desprotonada o EDTA forma complexos 1:1 com cálcio e magnésio:



A constante de formação destes complexos mostra que o complexo EDTA-Cálcio é cerca de cem vezes mais estável que o complexo EDTA-Magnésio.

É possível se determinar o teor de cálcio e magnésio em uma solução contendo ambos os íons através da titulação com EDTA, isso por que o hidróxido de magnésio é insolúvel enquanto que o hidróxido de cálcio é levemente solúvel. Portanto ao se aumentar o pH do sistema os íons magnésio precipitarão na forma de hidróxido de magnésio, deixando apenas os íons cálcio em solução. Dessa maneira o teor de cálcio pode ser determinado pela titulação da mistura tratada com excesso de base e o teor de magnésio pode ser calculado através da diferença entre a dureza total e a dureza relativa ao cálcio.

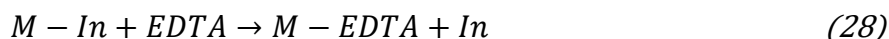
### 2.8.2.1 Indicadores para complexometria

O sucesso de qualquer titulação depende da percepção de seu ponto final, muitas vezes através do uso de um indicador. Para que um indicador seja aplicável ele deve preencher alguns pré-requisitos:

- a) O indicador deve manter a solução colorida nas vizinhanças do ponto de equivalência;
- b) A reação que gera coloração deve ser específica, ou pelo menos seletiva;
- c) O complexo metal-indicador deve ser suficientemente estável para ser prontamente formado em solução, porém deve ser menos estável que o complexo titulante-metal, pois o titulante deve ser capaz de descolar facilmente o equilíbrio indicador-metal no sentido da liberação do metal. Dessa forma haverá uma brusca mudança de coloração na vizinhança do ponto de equivalência;
- d) A coloração do indicador não complexado deve ser suficiente diferente de quando ele está complexado, para que ambos estados possam ser prontamente diferenciados;

- e) O indicador deve ser bastante sensível aos íons metálicos, para que a coloração mude o mais próximo possível do ponto de equivalência;
- f) Todos estes pré-requisitos devem ser preenchidos pelo indicador na faixa de pH que a titulação será realizada.

A mudança de coloração em um indicador pode ser representada da seguinte maneira:



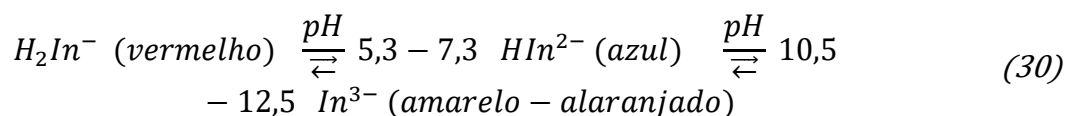
Ao se adicionar EDTA o metal vai sendo consumido, até que todo íon metálico em solução seja complexado pelo EDTA, a partir deste momento o EDTA começa a deslocar o equilíbrio do complexo indicador-metal, de modo a produzir indicador livre.

Isto só é possível por causa da diferença nas constantes de formação entre os complexos indicador-metal e EDTA-metal, o último deve ser maior que o primeiro.

A constante de formação do complexo indicador-metal é dada por:

$$K_f = \frac{[M - In]}{[In][M]} \quad (29)$$

A mudança de coloração do indicador também pode ser influenciada pelo pH da solução, por exemplo o negro de Eriocromo T, por ser um ácido poliprótico, pode estar presente em solução em três diferentes conformações:

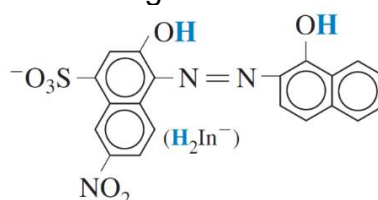


Como a mudança de coloração é influenciada pelo pH, uma constante de formação condicional também pode ser derivada:

$$K'_f = \frac{[M-In^-]}{[In][M^{n+}]} \quad (31)$$

Um dos indicadores mais usados para titulações com EDTA quando se quantifica cálcio e magnésio é o negro de Eriocromo T, mostrado na **Figura 19**. Este indicador é um ligante que em pH 10 é vermelho vinho quando complexado com um metal e azul quando não está complexado.

Figura 19 – Negro de eriocromo T



Fonte: Harris (2016)

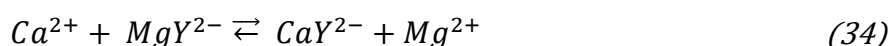
Quando se usa o negro de eriocromo T como indicador em titulações com EDTA onde o analito é o íon cálcio, adiciona-se uma pequena quantidade de sal de magnésio ao EDTA não padronizado. Isso se faz necessário por que a constante de formação do complexo cálcio-negro de eriocromo é cem vezes menor do que o complexo análogo de magnésio.



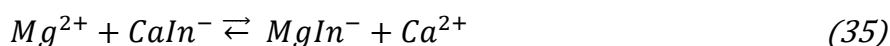
Isso implica que sem a presença de magnésio em solução a mudança de coloração é gradual e o ponto de viragem da titulação é de difícil observação, pois no início da titulação o complexo cálcio-indicador não estará apreciavelmente dissociado devido à presença de um grande excesso de íons de cálcio não titulados.

Desse modo, o equilíbrio favorece a formação dos produtos da equação (32) e a solução permanece vermelha. À medida que a titulação prossegue e mais  $Ca^{2+}$  é complexado com o EDTA, a posição de equilíbrio se desloca para esquerda, causando uma mudança gradual da cor da solução.

Com a presença de íons magnésio na solução de EDTA ocorrerá a formação do  $MgY^{2-}$ , quando esta solução de EDTA é adicionada à solução padrão de cálcio ocorrerá uma reação de troca com os íons de cálcio:



Isso libera íons magnésio na solução, que por formarem um complexo mais estável com o negro de eriocromo T irão deslocar o equilíbrio da equação (32) para esquerda, liberando íons cálcio em solução.



O complexo magnésio-negro de eriocromo T produzido, por ser mais estável do que o seu análogo de cálcio (constante de formação 100 vezes maior), permanecerá sem dissociar até que o ponto de equivalência seja alcançado e o problema da mudança gradual de cor é contornado.

### 2.8.3 Volumetria de oxirredução

O processo de oxirredução envolve uma espécie química oxidando, ou seja, perdendo elétrons, enquanto que uma outra espécie química reduz, ou seja ganha

tais elétrons. Esta movimentação de elétrons é formalmente indicada pela mudança do número de oxidação (nox) das espécies envolvidas (BACCAN, 1979).

As reações de oxidação e de redução sempre ocorrem simultaneamente, pois os elétrons perdidos pela espécie oxidada devem ser absorvidos pela espécie reduzida, ou seja, os elétrons produzidos na semi-reação de oxidação são consumidos na semi-reação de redução, de modo que o número de elétrons ganhos por uma espécie é necessariamente igual ao número de elétrons perdidos por outra espécie (VASCONCELOS, 2011).

A espécie que oxida faz com que a outra espécie reduza, por isso leva o nome de agente redutor; de modo análogo a espécie que reduz faz com que a outra espécie oxide, por isso leva o nome de agente oxidante.

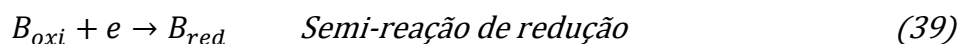
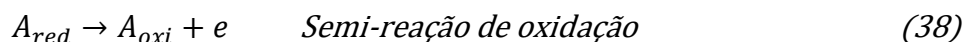
As titulações de oxirredução, ou volumetria redox, são baseadas em reações de oxirredução entre o titulante e o titulado. Esta técnica é especialmente útil quando o analito é uma mistura de metais com diferentes números de oxidação.

Uma reação de oxirredução pode ser representada da seguinte maneira:



$$E_{reação} = E_{Box/Bred} - E_{Aoxi/Ared} \quad (37)$$

Onde a espécie A, na sua forma reduzida, reage com B, na sua forma oxidada, gerando A em sua forma oxidada e B em sua forma reduzida. Ou, em outras palavras, A reage com um agente oxidante ou B reage com um agente redutor. A reação de oxirredução da equação (36) pode ser escrita como duas semi-reações, uma de redução e outra de oxidação, o que é útil por explicitar quem ganha e quem doa elétron na reação redox:



Para que a reação de oxirredução da equação (36) seja completa e seu ponto final seja bem definido a espécie redutora deve ter uma forte tendência a doar elétrons, enquanto que a espécie oxidante deve ter uma forte tendência a ganhar elétrons, ou seja, o titulante usado deve ser um forte agente redutor ou oxidante, de acordo com o analito. Dentre os agentes oxidantes fortes geralmente usados em volumetria de oxirredução estão: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e sulfato de cério (IV) e amônio dihidratado ( $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); dentre os redutores fortes amplamente empregados estão: tiosulfato de sódio

pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de ferro (III) e amônio hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2$ ) (VASCONCELOS, 2011).

Muitos dos agentes redutores reagem facilmente com o oxigênio atmosférico, o que faz com que surja um grande problema prático: as soluções padrão precisam ser constantemente protegidas durante sua preparação, armazenamento e uso durante o processo de titulação. Justamente por esta inconveniência, emprega-se mais usualmente métodos que usam agentes oxidantes como titulante ao invés de agentes redutores (VASCONCELOS, 2011).

Por envolverem um movimento de elétrons, as volumetrias redox geralmente são monitoradas através da medida da diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos imersos na solução. Para quantificar a titulação pode se usar qualquer uma das semi-reações, escolhendo a que for mais conveniente em cada momento, pois quando o titulante é adicionado a reação entra em equilíbrio. No equilíbrio a diferença de potencial é nula, fazendo com que o potencial do titulante e do analito sejam iguais:

$$E_{\text{Box/Bred}} = E_{\text{Aoxi/Ared}} \quad (40)$$

Como as reações das volumetrias redox caminham para o final, isto é, a constante de equilíbrio de formação dos produtos é muito alta, antes do ponto de equivalência de uma titulação redox convém analisa-la do ponto de vista do analito: pois praticamente todo titulante adicionado será consumido, portanto a solução consistirá, basicamente de uma mistura de analito nas formas oxidada e reduzida, pois a concentração de titulante não reagido é muito pequena.

Digamos que na reação genérica da equação (36) a espécie  $A_{\text{red}}$  seja o analito, em qualquer ponto antes do ponto de equivalência a sua concentração pode ser calculada medindo o potencial do sistema e usando o potencial padrão de redução do analito a equação de Nerst:

$$E_{\text{reação}} = E^{\circ}_{\text{Aox/Ared}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{oxi}}]} \quad (41)$$

Após o ponto de equivalência a solução consistirá basicamente de analito na forma oxidada e excesso de titulante, o que faz que seja mais conveniente analisar a solução do ponto de vista do titulante. Dessa maneira, após o ponto de equivalência, a solução pode ser descrita por:

$$E_{\text{reação}} = E^{\circ}_{\text{Box/Bred}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{\text{red}}]}{[B_{\text{oxi}}]} \quad (42)$$

#### 2.8.4 Volumetria de precipitação

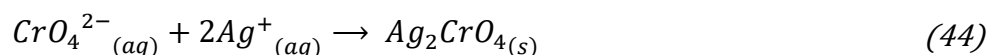
As titulações de precipitação envolvem alguns conceitos que precisam estar claros na mente do analista: precipitação, solubilidade e produto de solubilidade. (RUSSEL, 1994 a) precipitação é definida como a formação de uma fase condensada, seja ela sólida ou líquida, como produto de uma reação química; solubilidade é dada como a quantidade máxima de determinado soluto que pode ser dissolvida em um determinado solvente, à temperatura e pressão constantes; e produto de solubilidade como sendo a constante de equilíbrio para um equilíbrio iônico da solubilidade, que expressa a concentração máxima determinado íon em determinado solvente (RUSSEL, 1994 b).

Para que uma solução possa ser padronizada usando a técnica de volumetria de precipitação é necessário que exista um composto que reaja com o analito gerando um produto pouco solúvel. Como os agentes precipitantes mais usados são compostos de bário e de prata, é necessário que o titulado possua um íon que precipite mediante a adição destes agentes. Por exemplo, para se conduzir uma argentometria é necessário que o titulado contenha um dos seguintes íons: cloreto, brometo, iodeto, fosfato, carbonato, tetraborato e etc.

A reação genérica abaixo representa a precipitação de um haleto mediante adição de prata.



Neste trabalho usou-se do método de Mohr, que é um método de titulação argentimétrica usado para análises de cloretos e brometos. A técnica consiste da reação entre os íons prata e os haletos em questão, usando o íon cromato como indicador. O íon prata reage com o cromato segundo a reação abaixo:



Os haletos de prata são brancos, enquanto que o cromato de prata é vermelho-marrom, o que faz com que o íon cromato seja um indicador adequado.

No método de Mohr se faz necessário o uso de um branco, que é uma solução composta de um volume de solvente igual ao volume final das titulações realizadas, indicador e cerca de meio grama de carbonato de cálcio. Ao branco adiciona-se

algumas gotas de titulante, até que o cromato de prata se forme, e este volume não deve ser maior que 0,10 mL. Este é o volume de titulante gasto após o ponto de equivalência para provocar uma mudança de coloração na solução e deve, portanto, ser descontado dos volumes das análises argentimétricas para que estas sejam mais exatas.

Usando a técnica argentimétrica pode-se determinar, por exemplo, a composição de uma mistura de sais que contém um íon em comum: por exemplo uma solução, preparada usando 0,205 g de uma mistura de cloreto de potássio e cloreto de sódio, foi titulada usando uma solução padrão de nitrato de prata 0,10 mol/L e consumiu 30 mL desta solução padrão.

Nos 30 mL de solução padrão existem 0,003 mol de íons prata e a soma das massas dos sais é 0,205 g, portanto pode-se resolver este problema usando-se de um sistema de equações.

A massa molar do cloreto de sódio é 58,44 g/mol <sup>[1]</sup>, a massa de cloreto de sódio na amostra será representada por 'X'; a massa molar do cloreto de potássio é de 74,5513 <sup>[1]</sup>, a massa cloreto de potássio na amostra será representada por 'Y'.

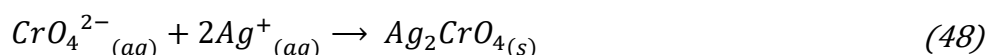
Assim sendo, o sistema de equações que representa o problema é:

$$\frac{X}{58,44} + \frac{Y}{74,5513} = 0,003 \quad (45)$$

$$X + Y = 0,205 \therefore X = 0,205 - Y \quad (46)$$

Substituindo o valor de X da equação (46) na equação (45), obtém-se que Y=0,13734 e X=0,06766, que são, respectivamente, as massas de cloreto de potássio e cloreto de sódio contidas na solução titulada.

O íon prata reage com os íons cloreto e o cromato segundo as reações abaixo:



O que faz com que a solução mude de cor é a formação do cromato de prata, que é um composto vermelho-marrom pouco solúvel em água.

O cloreto de prata precipita primeiro, pois é menos solúvel que o cromato de prata. Afirimo isso com base na solubilidade molar da prata em cada um dos compostos.

- I. **A constante de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do cloreto de prata é  $1,77 \times 10^{-10}$**  (LIDE 2005), assim sendo a solubilidade molar do íon prata neste composto pode ser calculada pela fórmula do  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [Ag^+]x[Cl^-] \quad (49)$$

Porém, devido a proporção entre prata e cloreto no cloreto de prata ser de 1:1, a concentração de prata é igual a de cloreto, o que reduz a equação (49) a:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 \quad (50)$$

Portanto a solubilidade molar do íon prata no cloreto de prata é:

$$[Ag^+]_{AgCl} = \sqrt{K_{ps}} = 1,33 \times 10^{-5} \quad (51)$$

- II. **A constante de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do cromato de prata é  $1,12 \times 10^{-12}$**  (LIDE, 2005), assim sendo a solubilidade molar do íon prata neste composto pode ser calculada pela fórmula do  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [Ag^+]^2x[CrO_4^{2-}] \quad (52)$$

Porém, pela equação (48), a concentração do íon prata é a duas vezes maior que a do íon cromato, o que reduz a equação (52) a:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2x\frac{[Ag^+]}{2} = \frac{[Ag^+]^3}{2} \quad (53)$$

Portanto a solubilidade molar do íon prata no cloreto de prata é:

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{2K_{ps}} = 1,31 \times 10^{-4} \quad (54)$$

- III. Portanto, como a solubilidade molar do íon prata no cloreto de prata é menor que no cromato de prata, **o cloreto de prata precipita primeiro e o cromato de prata só precipita após o esgotamento de íons cloreto em solução**. Isso explica o fato de que antes do ponto final o precipitado é branco (se forma apenas AgCl) e no ponto final o precipitado é levemente marrom-avermelhado (forma-se algum  $Ag_2CrO_4$ ).

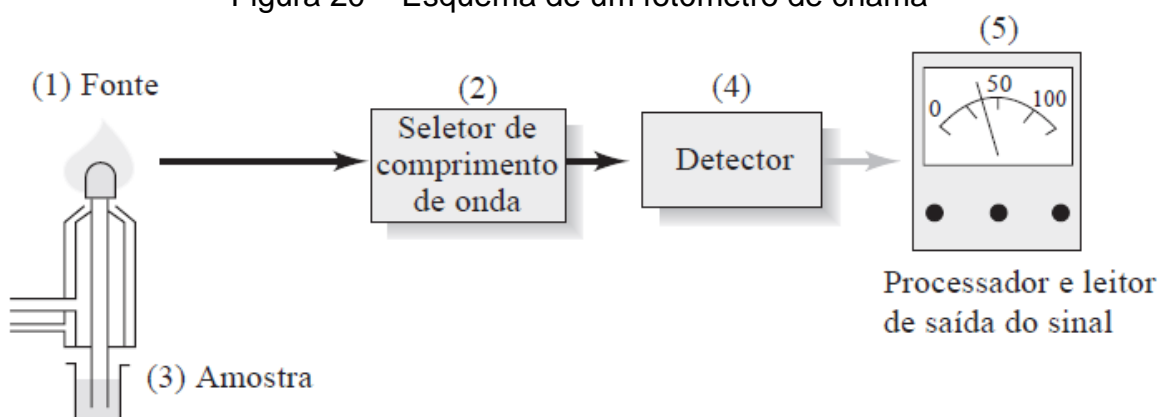
## 2.9 Fotometria de chama

A fotometria de chama é um tipo de espectroscopia de emissão em chama, que é um método no qual se emprega uma chama para fazer que um analito seja atomizado e excitado para que emita seu espectro característico (SKOOG et al, 2006).

A técnicas analíticas mais simples baseada em espectroscopia atômica é a fotometria de chama. Nesta técnica uma amostra contendo cátions metálicos é pulverizada, na forma de um aerossol, em uma chama. A energia da chama promove os elétrons desses cátions que ao retornarem para seus estados fundamentais emitem ondas características para cada elemento químico, chamadas de linhas de emissão (OKUMURA, et al, 2004).

Fotômetros de chama são equipamentos relativamente simples, a **Figura 20** abaixo mostra um esquema de um fotômetro de chama, onde uma amostra é aspirada e pulverizada sob uma chama, a radiação emitida passa por um filtro seletor de comprimentos de onda específico para cada elemento e então atinge o detector que gera um sinal analítico.

Figura 20 – Esquema de um fotômetro de chama



Fonte: (SKOOG et al, 2006).

Estes fotômetros de filtro simples são frequentemente usados nas determinações de rotina de metais alcalinos e alcalinos terrosos por espectroscopia de emissão. Uma chama de baixa temperatura é usada para evitar a excitação de muitos outros metais, no que implica em um espectro simples, de modo que os filtros de interferência podem ser usados para isolar as linhas de emissão desejadas, possibilitando a quantificação do analito (SKOOG et al, 2006).

## 2.10 Validação do método analítico

Um método analítico é o modo de se fazer uma análise química. Como tal deve descrever, em detalhes, os passos necessários para o desenvolvimento de um teste químico. Assim sendo deve conter o tipo de amostra que será analisada, os reagentes as vidrarias e equipamentos necessários, as fórmulas matemáticas usadas nos

cálculos e demais recursos necessários para o desenvolvimento da análise e tratamento dos dados obtidos (ICH, 2005).

O objetivo de uma análise química é a obtenção, de maneira consistente, de dados analíticos precisos e confiáveis. Para assegurar este objetivo é que existe o processo de validação de método analítico, pois os resultados obtidos da validação do método podem ser usados para julgar a qualidade, a confiabilidade e a consistência dos dados obtidos (HUBER, 2010).

Além disso, a validação do método é um requerimento legal, no Brasil o órgão responsável por esse tipo de regulamentação é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, que regulamentou os aspectos relacionados à validação de métodos analíticos através de sua resolução nº 899 de 29 de maio de 2003. Nesta resolução a ANVISA declara que “A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar especificidade, linearidade, intervalo, precisão, sensibilidade, limite de quantificação, exatidão, adequados à análise” (ANVISA, 2003).

A validação de um método analítico é o processo pelo qual um procedimento analítico é submetido para certificar que ele atente ao seu objetivo, ou seja, é um procedimento de verificação da aplicabilidade de um método analítico. O método é avaliado por diversos parâmetros, de modo a se obter as condições ideais para a melhor resposta do método.

Tais parâmetros são definidos por instituições internacionais e algumas destas definições variam de acordo com a literatura utilizada, por isso o laboratório deverá produzir um glossário, com o seu entendimento de cada parâmetro (HUBER, 2010).

### **2.10.1 Especificidade e seletividade**

O Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para registro de Fármacos de Uso Humano – ICH (em inglês: International Council for Harmonization of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use) define especificidade de um método analítico como sendo a habilidade deste em quantificar, com precisão, um analito em determinada matriz (ICH, 2005).

A especificidade de determinado método analítico é um indicador da sua capacidade de diferenciar e quantificar o analito em uma matriz onde o analito está

presente juntamente com outros compostos que podem vir a interferir na análise (MAGALHÃES, 2012).

O objetivo de avaliar a seletividade ou especificidade de um método é quantificar o sinal analítico gerado pelo analito e distinguir do sinal gerado pela matriz (HUBER, 2010).

Em seu artigo de 1996 J. Vessman diferenciou os termos especificidade e seletividade, que têm sido usados como equivalentes, porém as definições de algumas organizações internacionais (IUPAC, UCH e WELAC) não são tão congruentes entre si. Neste artigo Vessman diferenciou seletividade e especificidade no que tange ao sinal analítico: métodos específicos são aqueles em que o sinal analítico é gerado apenas por um analito específico, daí o nome; já um método seletivo é aquele que gera sinal analítico com uma série de compostos que possuem determinada propriedade em comum.

Em métodos seletivos é comum que ocorra alguma interferência por conta da matriz, interferências estas que podem ser eliminadas através de uma adequada preparação de amostra. Também é comum o uso combinado de diferentes técnicas analíticas para se obter a seletividade necessária a determinada aplicação (HUBER, 2007).

### **2.10.2 Precisão**

O ICH define a precisão de um procedimento analítico como o grau de concordância entre uma série de medições de uma mesma amostra homogênea (ICH, 2005).

Ou seja, a precisão é dada em função do grau de dispersão entre replicatas de uma mesma amostra. Deste modo a precisão diz respeito a proximidade entre os resultados obtidos usando determinado método.

A precisão pode ser matematicamente descrita através do desvio padrão das replicatas de uma medida, do desvio padrão relativo ou do intervalo de confiança da média amostral (ICH, 2005).

O desvio padrão é o estimador mais usado para comparar as discrepâncias dentre conjuntos de dados, o desvio padrão determina o grau de dispersão dos valores das medidas em torno de sua média (CORREA, 2003).

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (55)$$

Onde  $s_x$  é o desvio padrão da variável “ $x$ ” é a média e “ $x_i$ ” é o valor de um elemento do grupo de dados.

A precisão também pode ser matematicamente compreendida através do desvio padrão relativo, também chamado de coeficiente de variação. O coeficiente de variação, muitas vezes expresso como uma porcentagem, é uma medida de dispersão usada para comparação em termos relativos do grau de concentração. Uma série de dados tem baixa dispersão se  $CV < 15\%$ , média dispersão se  $15 < CV < 30\%$  e alta dispersão se  $CV > 30\%$  (CORREA, 2003).

$$CV = \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (56)$$

Onde “ $s_x$ ” é o desvio padrão amostral, “ $\bar{x}$ ” é a média amostral e “ $CV$ ” é o coeficiente de variação.

Outra forma de expressar matematicamente a precisão de uma série de dados é através do intervalo de confiança da média, que é um intervalo no qual existe uma possibilidade especificada para se encontrar a média populacional ( $\mu$ ). A média populacional deve estar localizada a uma determinada distância da média amostral ( $\bar{x}$ ). Tal intervalo varia de  $-ts/\sqrt{n}$  a  $+ts/\sqrt{n}$ , assim sendo o intervalo de confiança para uma média amostral pode ser descrita pela equação abaixo. (HARRIS, 2011)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (57)$$

Onde “ $s$ ” é o desvio padrão amostral, “ $\bar{x}$ ” é a média amostral, “ $n$ ” é o número de amostras, “ $t$ ” é o valor tabelado para “ $n-1$ ” graus de liberdade e “ $\mu$ ” é a média populacional.

A precisão pode ser avaliada em três aspectos: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade (ICH, 2005).

A repetitividade expressa a precisão do método sob a mesma condição de operação em um curto período de tempo (HUBER, 2010).

A repetitividade é obtida quando um mesmo analista repete o experimento, no mesmo laboratório e nas mesmas condições, em dias diferentes em um curto intervalo de tempo entre as repetições. Pelo menos seis análises em três matrizes diferentes em duas ou três concentrações diferentes devem ser realizadas e seus desvios padrão devem ser calculados (HUBER, 2007).

A precisão intermediária expressa as variações que ocorrem dentro de um mesmo laboratório, como realização de experimentos em dias diferentes, ou por analistas diferentes, ou por equipamentos diferentes e assim por diante (HUBER, 2010).

A precisão intermediária é definida pelo ICH como sendo a variabilidade do processo de medida em longo prazo, no mesmo laboratório (ICH, 2005).

A precisão intermediária é determinada pela comparação dos resultados obtidos por um método executado em um mesmo laboratório em diferentes dias. O objetivo da avaliação da precisão intermediária é determinar se os resultados obtidos através da execução do método são consistentes entre si (HUBER, 2007).

A reprodutibilidade é definida pelo ICH como sendo a precisão obtida em diferentes laboratórios (ICH, 2005).

O objetivo é a verificar a capacidade do método em entregar resultados consistentes quando executado em diferentes laboratórios. A reprodutibilidade é avaliada analisando alíquotas de uma mesma amostra homogeneia em diferentes laboratórios. A validação da reprodutibilidade é de extrema importância quando o método for ser utilizado em diferentes laboratórios simultaneamente durante as análises (HUBER, 2007).

A associação de químicos analíticos oficiais, em inglês Association of Official Analytical Chemists – AOAC, em seu manual para métodos verificados por pares, apresenta uma tabela, transcrita abaixo, para estimação da precisão, calculada através do desvio padrão relativo, em função da concentração de analito (AOAC apud HUBER, 2007).

A tabela 5 pode ser usada para avaliação da qualidade da execução de um método, de modo que se a precisão obtida estiver dentro do esperado pode-se afirmar que o método foi devidamente executado.

Tabela 5: Valores aceitáveis para a precisão de um método em função da concentração do analito

Analito (%)	Fração de analito	Unidade	Desvio padrão relativo (%)
100	1	100%	1.3%
10	1E-01	10%	2.8%
1	1E-02	1%	2.7%
0.1	1E-03	0.1%	3.7%
0.01	1E-04	100 ppm	5.3%
0.001	1E-05	10 ppm	7.3%
0.0001	1E-06	1 ppm	11%

0.00001	1E-07	100 ppb	15%
0.000001	1E-08	10 ppb	21%
0.0000001	1E-09	1 ppb	30%

Fonte: AOAC apud HUBER (2007)

### **2.10.3 Exatidão e recuperação**

A definição de exatidão de um método analítico dada pelo ICH é o grau de concordância entre o valor obtido através de medida e o real valor da amostra, assim sendo, a exatidão de um método analítico é o quão próximo da realidade o valor gerado pelo método está (ICH, 2005).

Uma das maneiras de se avaliar a exatidão de um método analítico é fazer a análise de amostras com concentrações conhecidas e comparar a resposta do método com a concentração da amostra. O ICH recomenda que pelo menos nove análises sejam feitas em pelo menos três concentrações diferentes, cobrindo ao alcance do método, de modo que se analise amostras com concentrações: próximas do limite de quantificação, na concentração mais alta do alcance do método e em concentrações intermediárias (HUBER, 2007).

A exatidão pode ser expressa de duas maneiras: como a porcentagem de recuperação obtida na análise de amostras de concentração conhecida ou como a diferença entre a média da resposta da análise e a real concentração das amostras, juntamente com o intervalo de confiança. Vários fatores podem interferir na recuperação: a matriz da amostra, o processo de preparo de amostra e até mesmo a concentração do analito (HUBER, L. 2007).

A Tabela 6 é uma transcrição dos dados apresentados pela AOAC para estimativa da porcentagem de recuperação esperada em função da concentração de analito, em seu manual para métodos verificados por pares (AOAC apud HUBER 2007).

Tabela 6 – Porcentagem de recuperação esperada em função da concentração de analito

Analito (%)	Fração de analito	Unidade	Média de recuperação (%)
100	1	100%	98 a 102
≥10	1E-01	10%	98 a 102
≥1	1E-02	1%	97 a 103
≥0.1	1E-03	0.1%	95 a 105
0.01	1E-04	100 ppm	90 a 107
0.001	1E-05	10 ppm	80 a 110
0.0001	1E-06	1 ppm	80 a 110
0.00001	1E-07	100 ppb	80 a 110
0.000001	1E-08	10 ppb	60 a 115
0.0000001	1E-09	1 ppb	40 a 120

Fonte: AOAC apud HUBER (2007)

A Tabela 6 pode ser usada para avaliação da qualidade da execução de um método, de modo que se a **recuperação** obtida estiver dentro do esperado pode-se afirmar que o método foi devidamente executado

#### **2.10.4 Linearidade e curva de calibração**

A linearidade de um método é definida pelo ICH como a habilidade do método de obter sinais analíticos diretamente proporcionais às concentrações do analito, dentro do alcance do método (ICH, 2005).

A linearidade do método analítico pode ser diretamente demonstrada a partir da análise de diversas concentrações do analito (diluições de uma solução padrão) (HUBER, L. 2010).

Quando avaliada a partir da análise de diluições de uma solução padrão, pelo menos cinco concentrações devem ser usadas e a correlação linear entre os pontos deve ser calculada pelo método dos mínimos quadrados, de modo que o coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e a equação da reta devem ser apresentados, juntamente com os dados na forma de um gráfico (ICH, 2005).

Para demonstrar a linearidade de um método analítico usa-se da regressão linear, que é uma ferramenta matemática usada para estudar a correlação entre duas variáveis e estimar os parâmetros da equação da reta, assumindo que exista uma relação linear entre tais variáveis.

Para isso, plota-se um diagrama de dispersão dos dados amostrais, que é um gráfico cartesiano onde a variável dependente, no caso o sinal analítico, fica no eixo das ordenadas e a variável independente, a concentração de analito, fica no eixo das

abscissas. A configuração geométrica de tal gráfico pode ser linear, neste caso existirá uma correlação linear entre as variáveis (CORREA, 2003).

A equação de uma reta é dada por:

$$y = ax + b \quad (58)$$

Onde “y” é a variável independente (sinal analítico), “x” é a variável dependente (concentração de analito), “a” é o coeficiente angular (inclinação da reta) e “b” é o coeficiente linear (intercessão com o eixo das ordenadas) (SKOOG et al, 2013).

Usando a regressão linear os parâmetros “a” e “b” do modelo de regressão podem ser calculados conforme as relações abaixo: (CORREA, 2003).

$$a = \frac{n\sum x_i y_i - (\sum x_i * \sum y_i)}{\sqrt{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (59)$$

$$b = \underline{y} - a\underline{x} \quad (60)$$

Onde “n” é o número de observações, “x<sub>i</sub>” é a variável independente e “y<sub>i</sub>” é a variável dependente.

A correlação entre as variáveis é avaliada através do coeficiente de relação linear (r) do modelo de regressão. Este coeficiente indica a o nível de intensidade da correlação das variáveis, variando de -1 a 1, de modo que quanto mais próximo de |1| r estiver mais fortemente correlacionadas são as variáveis, sendo que o sinal indica a inclinação da reta: quando negativo a reta é decrescente e quando positivo ela é crescente. O coeficiente pode ser calculado pela seguinte expressão: (CORREA, 2003).

$$r = \frac{n\sum x_i y_i - (\sum x_i * \sum y_i)}{\sqrt{[n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] * [n\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (61)$$

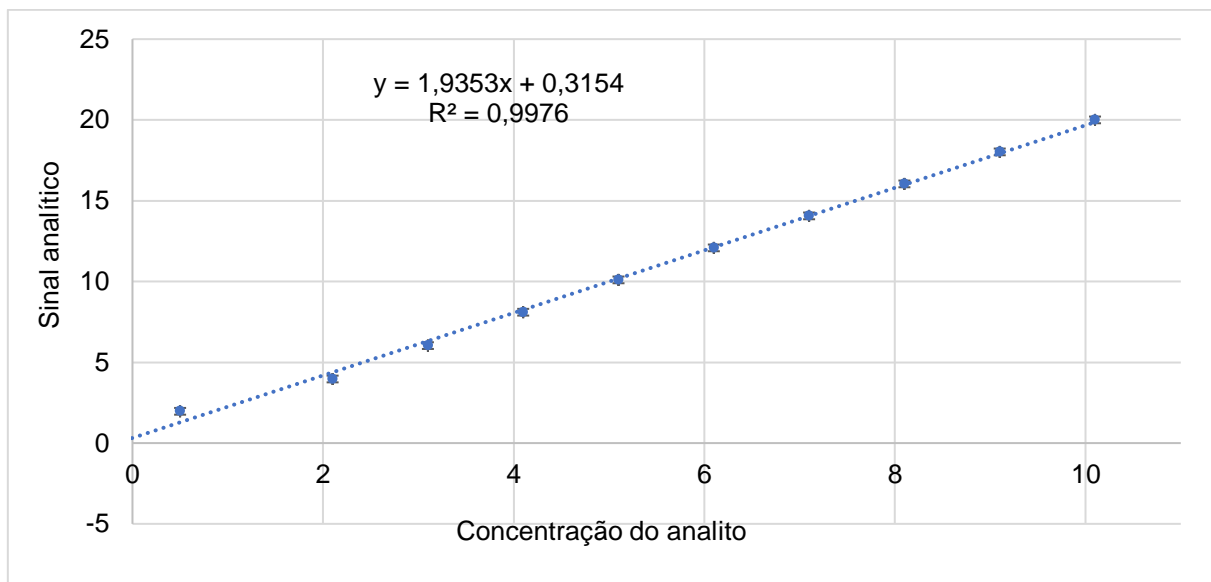
Onde “r” é o coeficiente de correlação linear, “n” é o número de observações, “x<sub>i</sub>” é a variável independente e “y<sub>i</sub>” é a variável dependente.

A equação da reta gerada pela regressão linear dos dados deve ter intercessão com o eixo Y (coeficiente linear) nula ou insignificante, caso o valor da intercessão seja significativamente maior que zero deve ser demonstrado que isso não prejudica a acurácia do método (HUBER, L. 2007).

Outra estatística interessante é o coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>), que mede a fração da variável dependente que pode ser explicada através da variável independente (SHAFER, D.; ZHANG, Z., 2013).

A linearidade do método também pode ser avaliada graficamente, usando um *software* de planilhas eletrônicas para calcular a regressão linear dos dados, de modo a apresentar os elementos requeridos pelo ICH. Desse modo o **Gráfico 1** é um exemplo de uma regressão linear calculada usando o Excel™ (HUBER, L. 2007).

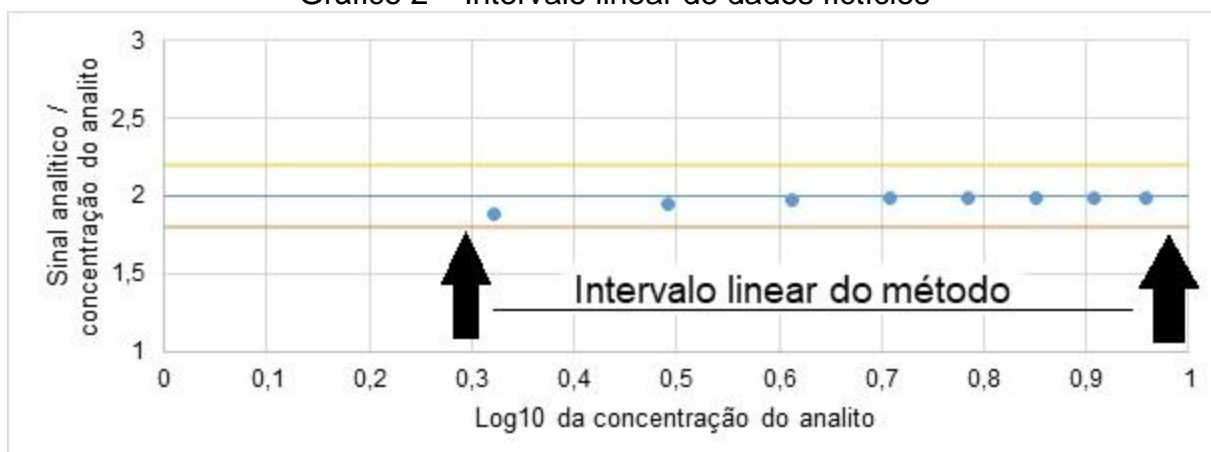
Gráfico 1 – Regressão linear de dados fictícios



Fonte: Adaptado de HUBER (2007)

Além disso, também pode-se plotar um gráfico da resposta relativa (razão entre sinal analítico e concentração do analito) versus a o logaritmo de base dez da concentração do analito. O **Gráfico 2** mostra que o resultado deve ser uma linha horizontal através do intervalo linear do método. Duas linhas horizontais, correspondentes a 95% e 105% da linha dos dados, são traçadas, de modo que o método é linear no intervalo de pontos contidos entre as duas linhas horizontais (HUBER, L. 2007).

Gráfico 2 – Intervalo linear de dados fictícios



Fonte: Adaptado de HUBER (2007)

O gráfico de sinal analítico versus concentração de analito (**Gráfico 1**) para várias concentrações em conjunto com o modelo de regressão linear é chamado de curva de calibração, que é usada para interpolar valores de sinais analíticos obtidos de amostras, com o objetivo de calcular a concentração de analito. Manipulando a equação (63) do modelo de regressão linear, isola-se a variável independente e resolve-se a equação usando o valor do sinal analítico obtido (SKOOG et al, 2013).

$$x = \frac{y - b}{a} \quad (62)$$

### **2.10.5 Limite de detecção**

O limite de detecção é definido pelo ICH como sendo a menor quantidade de analito que deve estar presente na amostra para que este possa ser detectado pelo método, sem necessariamente ser quantificado (ICH, 2005).

Em termos práticos, o limite de detecção é determinado através da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes até a solução com menor sinal detectável. Em alguns métodos o limite de detecção pode ser determinado visualmente, por exemplo em análises titulométricas onde o sistema analito-indicador apresenta alguma coloração antes da adição do titulante. Em tais métodos o limite de detecção determinado pela menor concentração de analito capaz de causar mudança de coloração no sistema (ICH, 2005).

Para os métodos que se valem de uma curva de calibração este limite é definido como a concentração de analito que gera um sinal com um fator de confiança “k” superior ao desvio padrão do branco “s<sub>b</sub>”, de acordo com a relação abaixo. Geralmente o valor escolhido para k é 2 ou 3, de modo que k=2 corresponde a um nível de confiança de 92,1% e k=3 corresponde a um nível de confiança de 98% (SKOOG et al, 2013).

$$LD = \frac{s_b k}{a} \quad (63)$$

Onde “LD” é o limite de detecção, “s<sub>b</sub>” é o desvio padrão do branco, “k” é o fator de confiança e “a” é a inclinação da curva de calibração.

### **2.10.6 Limite de quantificação**

O limite de quantificação é definido pelo ICH como sendo a menor quantidade de analito que deve estar presente na amostra para que este possa ser quantitativamente determinado pelo método (ICH, 2005).

Em termos práticos, o limite de quantificação é determinado através da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes até a solução com menor concentração que possa ser quantificada com acurácia satisfatória (ICH, 2005).

Quando o método usado possuir uma curva de calibração o limite de quantificação pode ser calculado através da relação abaixo (ICH, 2005).

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (64)$$

Onde “LQ” é o limite de quantificação, “s” é o desvio padrão das amostras da curva de calibração e “a” é a inclinação desta curva.

### **2.10.7 Faixa dinâmica linear**

A faixa dinâmica linear é definida pelo ICH como sendo o intervalo de concentrações do analito (concentração mínima e máxima) no qual o método demonstrou ter linearidade, precisão e exatidão satisfatórios para o objetivo da análise (ICH, 2005).

Em métodos que usam uma curva de calibração a faixa dinâmica linear poderá ser determinada através do cálculo do intervalo linear do método, conforme foi feito no **Gráfico 2**.

### **2.10.8 Robustez**

A robustez é definida pelo ICH como sendo uma medida da capacidade do método analítico em entregar resultados consistentes mediante pequenas alterações nos parâmetros do método, sendo um indicador da confiança em que se pode depositar no método durante seu uso normal (ICH, 2005).

Em termos práticos, a robustez de um método é determinada variando-se levemente alguns parâmetros da análise, como por exemplo pH do sistema, a fase móvel, a temperatura e etc. se a influência da variação estiver dentro do nível aceitável o parâmetro está contida na robustez do método, porém caso a variação gere um

resultado não aceitável esse parâmetro deverá ser mantido constante durante a realização das análises (HUBER, 2007).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 7 abaixo discrimina os equipamentos usados, assim como seus fabricantes e modelos.

Aparelho	Marca	Modelo
Balança analítica	BEL	M214Ai
Condutivímetro	ECNOPON	mCE-105
Espectrofotômetro	Perkin Elmer	Lambda 35
Estufa	FANEM	515
Fotômetro de chama	Benfer	BFC 300
Potenciômetro	Alfakit	AT 355

Fonte: o Autor

#### 3.1 Análise da acidez da água

A Tabela 8 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 8 – Materiais e reagentes para a análise da acidez da água

Materiais		Reagentes
Balança analítica - BEL M214Ai	Espátula	Hidrogenoftalato de potássio
Balão volumétrico de 1 L	Estufa - FANEM 515	Fenolftaleína
Balão volumétrico de 10 mL	Garra x4	Hidróxido de sódio
Balão volumétrico de 2 L	Pipeta graduada de 1 mL	
Béquer de 50 mL x2	Pipeta graduada de 10 mL	
Bureta de 50 mL	Pipeta volumétrica de 50 mL	
Cadinho de 25 mL	Pipetador de borracha	
Dessecador	Suporte universal	
Erlenmeyer de 250 mL	Termômetro	

Fonte: o Autor

#### Procedimento experimental

##### a. Parte 1 – preparação

###### i. Secagem do cadinho

Identificou-se um cadinho de 25 mL que foi seco em uma Estufa - FANEM 515 a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001g$ ) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar deixou esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

###### ii. Secagem do padrão primário de hidrogenoftalato de potássio

No cadinho de 25 mL que foi previamente seco, pesou-se 7,0 g de hidrogenoftalato de potássio, que foi seco a 140 °C na estufa até obter um peso constante ( $\pm 0,0001$ g) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

iii. Solução estoque

Transferiu-se o conteúdo do cadinho para um balão volumétrico de 1000 mL, esta solução foi chamada de solução estoque.

iv. Solução padrão concentrada

Tomou-se uma alíquota de 100 mL da solução estoque que foi transferida para um balão de 1L. Esta solução foi chamada de solução padrão concentrada.

v. Preparo da amostra

Retirou-se o frasco contendo a amostra da geladeira para que este pudesse entrar em equilíbrio térmico com a atmosfera.

vi. Padronização do hidróxido de sódio

Pesou-se 1,6 g de hidróxido de sódio que foi transferido para um balão volumétrico de 2L.

Ambientou-se uma bureta de 50 mL com esta solução.

Transferiu-se 10 ml da solução padrão concentrada de hidrogenoftalato de potássio para o erlenmeyer de 250 mL.

Adicionou-se 3 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.

Titulou-se, com a solução básica, até a viragem para um rosa bem claro. Foram feitas 10 replicatas.

**b. Parte 2 – Titulação da amostra**

Transferiu-se 100 ml de amostra para o erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 gotas da solução indicadora de fenolftaleína. Titulou-se com a solução padrão de hidróxido de sódio, até a viragem. Foram feitas 10 replicatas.

**c. Parte 3 – Validação**

i. Curva de calibração

Usando uma pipeta graduada de 1 mL transferiu-se 0,10; 0,20; 0,30; 0,50 e 1,00 mL da solução padrão concentrada de hidrogenoftalato de potássio para balões volumétricos de 10 mL, completando o volume com água deionizada.

Usando a pipeta graduada de 10 mL transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL os seguintes volumes da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio:

2, 4, 6, 8 e 10mL, completando cada balão com água deionizada. Estas soluções foram denominadas soluções padrão diluídas de hidrogenoftalato de potássio.

Titulou-se em triplicata o conteúdo de cada um dos 10 balões volumétricos.

### Descarte

Os resíduos desta análise foram neutralizados e descartados na pia.

### Cálculos

$Acidez\ em\ mg\ de\ CaCO_3/L = \frac{V_t \times N \times E_g \times 1000}{V_a}$ , onde o 'Vt' é o volume de titulante gasto; 'N' é a normalidade do titulante; 'Eg' é o equivalente-grama do carbonato de cálcio e 'Va' é o volume da amostra.

## 3.2 Análise do teor de cloreto na água

A Tabela 9 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 9 – Materiais e reagentes para a análise do teor de cloreto na água

Materiais		Reagentes
Balança analítica BEL-M214Ai	Frasco ambar de 1L	Ácido sulfúrico
Balão volumétrico de 1000 mL	Funil de vidro	Água MiliQ
Balão volumétrico de 50 mL	Garras x2	Cloreto de sódio
Bastão de vidro	GEHAKA Master System MS2000-ALL	Cromato de potássio (indicador)
Béquer de 1 L	Peagâmetro	Hidróxido de sódio
Bequer de 25 mL x4	Pinça de metal	Nitrato de prata
Bureta de 50 mL x2	Pipeta graduada de 1 mL	Soluções tampão de calibração
Cadinho de 25 mL	Pipeta graduada de 10 mL	
Dessecador	Pipeta graduada de 2 mL	
Erlenmeyer de 125 mL x10	Pipeta Pasteur x2	
Erlenmeyer de 250 mL x10	Pipeta volumétrica de 20 mL	
Estufa - FANEM 515	Pipeta volumétrica de 50 mL	
Frasco ambar com conta gotas	Suporte universal	

Fonte: o Autor

## Procedimento experimental

### a. Preparação

#### i. Secagem do cadinho.

Identificou-se um cadinho de 25 mL que foi seco em uma Estufa - FANEM 515 a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001g$ ) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar deixou esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

ii. Padrão primário de cloreto de sódio

No cadinho de 25 mL que foi previamente seco, pesou-se 0,8 g de cloreto de sódio, que foi seco a 140 °C na estufa, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001$ g) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar esfriar no dessecador). Esperar 2 horas até a primeira pesagem.

Transferiu-se o conteúdo do cadinho para um balão volumétrico de 1 L.

iii. Soluções de neutralização

Em um béquer de 50 mL diluiu-se ácido sulfúrico concentrado na proporção de 1:2, adicionando primeiramente 20 ml de água em seguida 10 ml ácido). Esta solução foi transferida para um frasco âmbar com conta-gotas.

Em um béquer de 50 mL solubilizou-se cerca de 4 g de hidróxido de sódio. Esta solução foi transferida para um frasco âmbar com conta-gotas.

iv. Solução de nitrato de prata

Pesou-se 2,5 g de nitrato de prata, que foi transferido para um balão volumétrico de 1 L e completou-se o volume com água deionizada. Esta solução foi transferida para um frasco âmbar.

v. Padronização do nitrato de prata

Montou-se e calibrou-se o peagâmetro usando as soluções tampão que acompanham o equipamento.

Transferiu-se 20 ml da solução padrão de cloreto de sódio para o erlenmeyer de 250 mL.

Ajustou-se o pH do sistema para um valor entre 7 e 10, usando para isso hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, conforme necessário.

Adicionou-se 1 mL da solução indicadora de cromato de potássio.

Titulou-se com a solução padrão de nitrato de prata, até a viragem para amarelo avermelhado.

Foi feito um branco com água miliQ. Todas as titulações foram feitas em 10 réplicas.

**b. Parte 2 – Titulação argentimétrica**

Transferiu-se 50 ml de amostra para o erlenmeyer de 250 mL.

Ajustou-se o pH do sistema para um valor entre 7 e 10, usando para isso hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, conforme necessário.

Adicionou-se 1 mL da solução indicadora de cromato de potássio.

Titulou-se com a solução padrão de nitrato de prata, até a viragem para amarelo avermelhado. Todas as titulações foram feitas em 10 réplicas.

### c. Parte 4 – validação do método

#### i. Curva de calibração

Usando uma pipeta graduada de 1 mL transferiu-se 0,50 e 1,00 mL da solução padrão de cloreto de sódio para balões volumétricos de 50 mL, completando o volume com água deionizada.

Usando uma pipeta graduada de 2 mL transferiu-se 1,50 e 2,00 mL da solução padrão de cloreto de sódio para balões volumétricos de 50 mL, completando o volume com água deionizada.

Usando a pipeta graduada de 10 mL transferiu-se para balões volumétricos de 50 mL os seguintes volumes da solução padrão de cloreto de sódio: 3,00; 5,00 e 10,00 mL, completando cada balão com água deionizada.

Usando a pipeta graduada de 20 mL transferiu-se para balões volumétricos de 50 mL os seguintes volumes da solução padrão de cloreto de sódio: 15,00 e 20,00 mL, completando cada balão com água deionizada.

Titulou-se em triplicata o conteúdo de cada um dos 10 balões volumétricos.

#### **Descarte**

Os resíduos desta análise foram neutralizados e acondicionados em recipientes plásticos. O conteúdo foi posteriormente descartado de maneira adequada pelos técnicos do laboratório.

#### **Cálculos**

$Teor\ de\ cloreto\ em\ mg\ de\ Cl^{-}/L = \frac{(A-B) \times N \times 35,450}{volume\ da\ amostra\ (mL)}$ , onde o A é o volume de nitrato de prata usado na titulação da amostra, B é o volume de nitrato de prata gasto no branco e N é a normalidade da solução padrão de nitrato de prata.

### **3.3 Análise da condutividade elétrica da água**

A Tabela 10 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 10 – Materiais e reagentes para a análise da condutividade elétrica da água

Materiais		Reagentes
Balança analítica BEL M214Ai	Cadinho	Cloreto de potássio
Balão volumétrico de 500 mL	Condutivímetro ECNOPON mCE-105	Água deionizada
Bastão de vidro	Espátula	
Béquer de 1 L	Garra	
Béquer de 100 mL	Suporte universal	
Béquer de 25 mL	Tela de amianto	
Béquer de 250 mL	Termômetro	
Bico de Bunsen	Tripé	
Pipeta volumétrica de 50 mL	Pipetador de borracha	

Fonte: o Autor

### Procedimento experimental

#### a. Preparação

##### i. Secagem dos cadinhos

Identificou-se um cadinho de 25 mL que foi seco em uma estufa - FANEM 515 a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001\text{g}$ ) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar deixou esfriar no dessecador).

Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

##### ii. Secagem dos reagentes sólidos

No cadinho seco pesou-se cerca de 0,25 g de cloreto de potássio que foi seco a 180 °C na estufa até obter um peso constante ( $\pm 0,0001\text{g}$ ) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar esfriar no dessecador). Esperou-se uma hora até a primeira pesagem.

##### iii. Descarbonatação da água

Montou-se o aparato para uso do bico de Bunsen.

Colocou-se cerca de 700 mL de água deionizada em um béquer de 1 L que foi fervida por 5 minutos.

Cobriu-se o béquer com um vidro de relógio e resfriou-se o conteúdo até a temperatura ambiente.

#### b. Parte 1 – Solução padrão de cloreto de potássio 0,01M

##### i. Preparo da solução

Transferiu-se cerca de 0,18g do cloreto de potássio do seco para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com a água decarbonatada.

#### d. Parte 2 – condutimetria

##### i. Condutividade da água usada

Enxaguou-se o eletrodo do condutivímetro três vezes com porções da água descarbonatada.

Em um béquer de 25 mL despejou-se uma quantidade suficiente da água descarbonatada para cobrir o sensor térmico do equipamento usado, colocou-se o eletrodo do condutivímetro e anotou-se a temperatura e a condutividade da água descarbonatada. (Feito em cinco replicatas)

ii. Condutividade da solução padrão

Enxaguou-se o eletrodo do condutivímetro três vezes com porções da solução padrão.

Em um béquer de 25 mL despejou-se uma quantidade suficiente da solução padrão para cobrir o sensor térmico do equipamento usado, colocou-se o eletrodo do condutivímetro e anotou-se a temperatura e a condutividade da água descarbonatada. (Feito em cinco replicatas)

iii. Condutividade da amostra

Enxaguou-se o eletrodo do condutivímetro três vezes com porções da amostra.

Em um béquer de 25 mL despejou-se uma quantidade suficiente da amostra para cobrir o sensor térmico do equipamento usado, colocou-se o eletrodo do condutivímetro e anotou-se a temperatura e a condutividade da água descarbonatada. (Feito em cinco replicatas)

## Cálculos

### b. Para condutivímetros que, internamente, compensam a temperatura

Em equipamentos que fazem a compensação interna para a temperatura o valor da condutividade específica (k) mostrado já está corrigido para 25 °C.

Condutividade do cloreto de potássio (KCl)

$K_{KCl} = k_1 - k_2$ , onde KCl é a condutividade devido a presença de cloreto de potássio em solução;  $k_1$  é condutividade específica da solução de cloreto de potássio e  $k_2$  é resistividade específica da água usada para o preparo da solução de cloreto de potássio.

## 3.4 Análise da dureza da água

A Tabela 11 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 11 – Materiais e reagentes para a análise da dureza da água

<b>Materiais</b>		<b>Reagentes</b>
Balança analítica BEL M214Ai	Garras	Água deionizada
Balão volumétrico de 1000 mL	Peagâmetro	Carbonato de cálcio
Balão volumétrico de 250 mL	Pinça de metal	Cloreto de amônio
Balão volumétrico de 50 mL	Pipeta graduada de 20 mL	EDTA
Bastão de vidro	Pipeta graduada de 50 mL	HCl concentrado
Bequer de 25 mL	Pipeta Pasteur	Hidróxido de amônio
Bequer de 50 mL	Pipeta volumétrica de 2 mL	Hidróxido de sódio
Bico de Bunsen	Pipeta volumétrica de 20 mL	MgCl·6H <sub>2</sub> O
Bomba de vácuo	Pipeta volumétrica de 5 mL	Negro de Eriocromo T
Bureta de 50 mL	Pipeta volumétrica de 50 mL	Sulfeto de sódio (inibidor)
Cadinho de 25 mL	Proveta de 100 mL	Vermelho de metila
Dissecador	Proveta de 25 mL	
Erlenmeyer de 125 mL	Suporte universal	
Erlenmeyer de 250 mL	Tela de amianto	
Espátula	Tripé	
Funil de vidro	Vidro de relógio (grande)	

Fonte: o Autor

### **Procedimento experimental**

#### **a. Preparação**

##### **i. Secagem dos cadinhos**

Identificou-se três cadinhos de 25 mL que foram secos em uma estufa - FANEM 515 a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001$ g) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar deixou esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

##### **ii. Secagem dos reagentes sólidos**

Nos cadinhos secos pesou-se cerca de 1,0 g de carbonato de cálcio e 1,5 g de EDTA e secou-se os cadinhos na estufa a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001$ g) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

#### **b. Parte 1 – Soluções**

##### **i. Soluções de neutralização**

Em um béquer de 50 mL preparou-se 10 mL de uma solução de HCl 1:1, adicionando-se 5 mL de água e 5 mL de HCl concentrado, **NECESSÁRIAMENTE NESTA ORDEM!** Esta solução foi colocada em um frasco âmbar com conta gotas.

Em um béquer de 50 mL solubilizou-se cerca de 5 g de cloreto de amônio. Esta solução foi colocada em um frasco âmbar com conta gotas.

ii. Padrão primário de Carbonato de cálcio 0,01M

Transferiu-se o carbonato de cálcio do cadinho para um erlenmeyer de 125 mL, adicionando, aos poucos, a solução de HCl 1:1 até que todo o carbonato de cálcio fosse solubilizado.

Adicionou-se 20 mL de água deionizada e o conteúdo do erlenmeyer foi fervido por 10 minutos.

Resfriou-se o erlenmeyer até a temperatura ambiente, adicionou-se 3 gotas do indicador vermelho de metila e ajustou-se a coloração da solução para laranja, adicionando-se hidróxido de amônio ou HCl, conforme necessário.

Transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o seu volume com água deionizada. Esta solução foi denominada solução estoque.

iii. Solução padrão de EDTA

Transferiu-se o EDTA do cadinho para um balão volumétrico de 1L e completou-se o volume com água deionizada.

Padronizou-se o EDTA contra 20 ml da solução estoque de Carbonato de Cálcio, usando negro de Eriocromo T como indicador. Todas as titulações foram feitas em dez replicatas.

iv. Solução tampão de pH 10

Solubilizou-se 1,17 gramas do sal sódico do EDTA e 450 mg do  $MgCl \cdot 6H_2O$  em 50 ml de água deionizada.

Pesou-se 16,9 gramas de Cloreto de Amônio ( $NH_4Cl$ ) que foi solubilizado em 143 ml de Hidróxido de Amônio concentrado ( $NH_4OH$ ).

Transferiu-se ambas as soluções para um balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água deionizada e, em seguida, transferiu-se o conteúdo para um frasco âmbar que foi ser estocado na geladeira.

**c. Parte 2 – Dureza total**

O frasco contendo a amostra foi retirado da geladeira e foi deixado sob a bancada para que entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera.

Transferiu-se 100 ml da amostra para um erlenmeyer de 250 mL.

Adicionou-se 2 mL de solução tampão pH 10 e agitou-se o sistema.

Adicionou-se 5 gotas do indicador negro de Eriocromo T e titulou-se a amostra contra EDTA até o desaparecimento da cor púrpura avermelhada e o aparecimento da cor azul, que indica o final da titulação.

Foi feito um branco com água deionizada. Todas as titulações foram feitas em dez réplicas.

#### **d. Parte 3 – Dureza em relação ao cálcio**

Pesou-se 4 g de hidróxido de sódio que foi solubilizado em uma pequena quantidade de água em um béquer de 50 mL. Essa solução foi transferida para um frasco âmbar com conta-gotas.

Montou-se e calibrou-se o peagâmetro. Adicionou-se, gota a gota, a solução de hidróxido de sódio no erlenmeyer contendo a amostra, até pH 12.

Adicionou-se 5 gotas do indicador negro de Eriocromo T e titulou-se a amostra contra EDTA até o desaparecimento da cor púrpura avermelhada e o aparecimento da cor azul, que indica o final da titulação.

Foi feito um branco com água deionizada. Todas as titulações foram feitas em dez réplicas.

#### **e. Parte 4 – validação do método**

##### **i. Solução padrão de cálcio**

Transferiu-se 200 mL da solução estoque de cálcio para um balão de 1000 mL, completando seu volume com água. Esta solução foi denominada solução padrão diluída de carbonato de cálcio.

##### **ii. Solução padrão de magnésio**

Pesou-se cerca de 0,6 g de  $MgCl \cdot 6H_2O$ , que foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Padronize contra a solução padrão de EDTA, faça 10 réplicas com volumes de 10 mL de solução de magnésio.

##### **iii. Limite de detecção**

Ambientou-se duas buretas, uma com solução padrão diluída de carbonato de cálcio e outra com solução padrão de cloreto de magnésio.

O limite de detecção foi determinado a partir de sucessivas diluições das soluções padrão: usando um balão volumétrico de 50 mL volumes idênticos e decrescentes das soluções padrão de cálcio e de magnésio foram adicionadas e o volume completado com água deionizada, até que o indicador negro de eriocromo T se mostrasse azul em solução.

#### iv. Curva de calibração

Usando balões volumétricos de 50 mL os seguintes volumes das soluções padrão de cálcio e de magnésio foram adicionadas em diferentes balões: 2,00; 4,00; 5,00; 8,0; 10,00; 15,00; 20,00; 30,00; 40,00 e 50,00 mL.

Cada uma das soluções foi analisada em triplicata conforme o procedimento para análise das amostras, determinando-se a dureza total e em relação ao cálcio.

#### **Descarte**

Os resíduos desta análise foram neutralizados e acondicionados em recipientes plásticos. O conteúdo foi posteriormente descartado de maneira adequada pelos técnicos do laboratório.

#### **Cálculos**

*Dureza total em mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L} = \frac{\text{Volume}_{\text{EDTA}}(\text{mL}) \times 1000 \times C_{\text{EDTA}}(\text{mol/L})}{\text{volume da amostra}(\text{mL})}$* , onde o volume de EDTA é o volume gasto na **parte 2**.

*Dureza devido ao cálcio em mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L} = \frac{\text{Volume}_{\text{EDTA}}(\text{mL}) \times 1000 \times C_{\text{EDTA}}(\text{mol/L})}{\text{volume da amostra}(\text{mL})}$* , onde o volume de EDTA é o volume gasto na **parte**

#### **3.**

*Teor de cálcio em mg de  $\text{Ca}^{2+}/\text{L} = 0,4 \times \text{Dureza}_{\text{cálcio}}$*

*Dureza devido ao magnésio em mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L} = \text{Dureza}_{\text{total}} - \text{Dureza}_{\text{cálcio}}$*

*Teor de magnésio em mg de  $\text{Mg}^{2+}/\text{L} = 0,243 \times \text{Dureza}_{\text{magnésio}}$*

#### **Notas**

A ausência de um ponto de viragem definido, geralmente, indica a necessidade de adição de um inibidor ou que o indicador está deteriorado.

Não leve mais do que 5 minutos para a titulação, medido após a adição da solução tampão.

Caso a dureza da água seja muito baixa, use amostra maior, 50 a 250 ml adicionando proporcionalmente maior quantidade de solução tampão, do inibidor e indicador.

Se precisar usar o inibidor adicionar 20 gotas de Sulfeto de sódio.

### 3.5 Análise do teor de sódio e potássio na água

A Tabela 12 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 12 – Materiais e reagentes para a análise do teor de potássio na água

Materiais	Reagentes
Pipeta graduada de 1 mL	Água deionizada
Fotômetro de chama Benfer BFC 300	Padrão de calibração
Balão volumétrico de 50 mL	
Béquero de 50 mL	

Fonte: o Autor

#### Procedimento experimental

##### a. Preparação

O fotômetro de chama disponível opera de forma que não necessita que uma curva de calibração seja traçada. O fotômetro de bancada Benfer BFC 300 usa um padrão de calibração, que acompanha o aparelho, para quantificar sódio e potássio simultaneamente.

O padrão de calibração foi diluído por um fator de cem vezes, conforme instrução do manual. Para tanto transferiu-se 0,50 mL do padrão para um balão volumétrico de 50 mL, completando seu volume com água deionizada.

##### b. Operação do equipamento

Ligou-se o equipamento conforme as instruções do manual.

Colocou-se certa quantidade de água deionizada no béquer de 50 mL, que foi aspirada pelo equipamento para fazer a calibração do zero.

Em seguida aspirou-se o padrão diluído, para que se fizesse a calibração simultânea para sódio e potássio.

Colocou-se uma quantidade suficiente de amostra num béquer de 50 mL, que foi aspirada pelo equipamento e a leitura foi tomada. A leitura foi feita em cinco replicatas

##### c. Cálculos

O equipamento fornece os resultados em miliequivalente por litro, como os íons sódio e potássio são monovalentes esse resultado é equivalente a mg/L ou ppm.

### 3.6 Análise do teor de sólidos na água

A Tabela 13 abaixo mostra a lista de materiais e reagentes usados nesta análise.

Tabela 13 – Materiais e reagentes para a análise do teor de sólidos água

Materiais		Reagentes
Argola de metal	Estufa FANEM 515	Água deionizada
Balança analítica BEL M214Ai	Filtro de papel	Amostra
Balão volumétrico de 100 mL	Funil de vidro	Cloreto de sódio
Balão volumétrico de 1000 mL	Pinça de metal	
Cadinho de 25 mL	Suporte universal	
Cadinho de 250 mL	Termômetro	
Dessecador	Vidro de relógio	

Fonte: o Autor

#### Procedimento experimental

##### a. Preparação

##### i. Pesagens

Secou-se um cadinho de 250 mL e um cadinho de 25 mL em uma Estufa - FANEM 515 a 110 °C, até obter um peso constante ( $\pm 0,0001\text{g}$ ) entre pesagens (30 min entre pesagens, antes de pesar deixou esfriar no dessecador). Esperou-se 2 horas até a primeira pesagem.

Identificou-se e molhou-se, com água deionizada, vinte filtros de papel que foram posteriormente secos na estufa e pesados numa balança analítica BEL-M214Ai.

##### ii. Padrão de cloreto de sódio

Pesou-se cerca de 0,5 g de cloreto de sódio no cadinho de 25 mL, que foi posteriormente seco a 110 °C por duas horas.

O cloreto de sódio seco foi pesado e transferido para um balão volumétrico de 1 L.

##### iii. Preparo da amostra

Retirou-se a amostra da geladeira para que ela entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera.

##### b. Parte 1 – Sólidos totais

Transferiu-se 100 mL da amostra a temperatura ambiente para um cadinho de 250 mL e colocar no forno a 110 °C até que toda a água evaporasse.

Antes de pesar esfriar no dessecador. Caso o peso não esteja constante, repetir a secagem. Este processo foi feito em cinco replicatas.

### c. Parte 2 – sólidos suspensos

Filtrou-se uma amostra de 100 mL usando um sistema de filtração simples. O filtrado foi descartado e o filtro de papel foi colocado em um vidro de relógio e seco na estufa a 110 °C.

Após a secagem o papel filtro foi pesado na balança analítica; este processo foi feito em cinco replicatas.

### d. Parte 2 – recuperação

#### i. Sólidos solúveis

Filtrou-se uma alíquota de 100 mL da solução padrão de cloreto de sódio usando um sistema de filtração simples. O filtro foi descartado e o filtrado foi coletado num cadinho de 250 mL e seco na estufa a 110 °C.

Após a secagem o cadinho foi pesado na balança analítica; este processo foi feito em cinco replicatas.

## Cálculos

### Parte 1

*Sólidos totais em mg/L* =  $\frac{(m_2 - m_1)}{0,1}$  , onde  $m_1$  representa a massa do cadinho limpo e seco e  $m_2$  representa a massa, em miligramas, do cadinho seco com amostra (parte 1).

### Parte 2

*Sólidos suspensos em mg/L* =  $m_2 - m_1$  , onde  $m_1$  representa a massa do conjunto vidro de relógio + filtro de papel limpo e seco e  $m_2$  representa a massa, em miligramas, do conjunto vidro de relógio + filtro de papel seco com amostra (parte 2).

### Parte 3

Sólidos solúveis = sólidos totais – sólidos suspensos

## Notas

As bibliografias indicam que a secagem é otimizada na mufla a 500 °C, porém pode-se obter um resultado satisfatório usando apenas a estufa a 110 °C, mas nesse caso a variação de massas entre as pesagens pode ser alta ( $\pm 0,004$  g devido a presença de sólidos voláteis) e gasta-se mais tempo.

#### 4 Coleta de amostras

As amostras foram colhidas usando recipientes plásticos de polietileno tereftalato (PET), que foram lavadas com uma solução aquosa 3% de ácido clorídrico (v/v) e água deionizada anteriormente à coleta, e no momento da coleta foram novamente lavadas com a água a ser armazenada, de acordo com o que recomendam as referências (MISSTEAR et al, 2006), (WANG et al, 2011).

Ao se colher as amostras, estas foram acomodadas em um recipiente de isopor contendo gelo, e foram mantidas sob resfriamento até o momento da análise. No laboratório, as amostras foram acondicionadas em uma geladeira, de acordo com o que recomendam as referências (MISSTEAR et al, 2006), (WANG et al, 2011).

Vinte litros de água foram coletados em cada ponto de amostra, como os poços artesianos onde se coletou água eram dotados de bomba d'água a amostra foi tomada após o escoamento de um volume superior a três vezes o volume de água estagnada contida na tubulação que sai da bomba até o ponto de coleta, este procedimento é necessário para certificar que será coletada, de fato, água subterrânea.

A fim de garantir que este volume foi de fato escoado antes de se coletar as amostras deixou-se a fonte de água escorrendo, sem ser coletada, por pelo menos quinze minutos, após este tempo enxaguou-se os recipientes de coleta com a água da fonte por cinco vezes seguidas e somente então coletou-se a amostra.

A Tabela 14 mostra os métodos de preservação usados em cada recipiente de acordo com o analito a ser mensurado.

Tabela 14 – Conservação de amostras

Parâmetro	Preservação	Tempo máximo entre a coleta e análise
Acidez	Refrigeração (<6°C)	24 horas
Amônia	Refrigeração (<6°C)	7 dias
Cloreto	Nenhuma	28 dias
Dureza	Acidificação para pH <2	6 meses
Sulfato	Refrigeração (<6°C)	28 dias
Temperatura	Nenhuma	Feito no local
pH	Nenhuma	Feito no local
Metais	Acidificação para pH <2	6 meses
Condutividade elétrica	Refrigeração (<6°C)	28 dias

Fonte: Adaptado de WANG, Q. et al (2011)

#### **4.1 Tratamento de dados**

Todas as análises foram realizadas com no mínimo cinco replicatas, a maioria foi feita com dez replicatas, e seus resultados foram expressos com seus devidos intervalos de confiança a 99%, juntamente com o desvio padrão e o desvio padrão relativo.

## 5 RESULTADOS E DISCURSÕES

### 5.1 Padronização dos métodos

Cada um dos métodos experimentais utilizados indicavam como deveria ser feita a padronização do método. Os resultados das padronizações para cada um deles estão descritos a seguir.

#### 5.1.1 Acidez

A padronização do método seguiu o procedimento experimental: foram feitas dez titulações da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio concentrada e 30 titulações da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio diluída cobrindo 10 concentrações diferentes.

##### 5.1.1.1 Precisão

A precisão foi avaliada tomando-se 10 alíquotas de 10 mL da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio concentrada e a titulando contra hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador. Os volumes de titulante usados (sinal analítico), a média, o desvio padrão, o coeficiente de variação e o intervalo de confiança a 99% constam na Tabela 15 abaixo.

Tabela 15 – Precisão do método da análise de acidez

Precisão – Acidez	
Dados	Desvio padrão
Sinal (mL titulante)	0,03
16,30	
16,30	Média
16,35	16,32
16,35	
16,35	CV
16,30	0,2%
16,35	
16,30	IC 99%
16,30	0,03
16,30	

Fonte: o Autor

### 5.1.1.2 Recuperação

A recuperação do método foi avaliada conforme as recomendações do ICH: três concentrações distintas das soluções padrão diluídas foram analisadas em triplicata, respectivamente 14,5 ppm; 145 ppm e 726 ppm de hidrogenoftalato de potássio.

Os resultados das percentagens de recuperação em cada uma das concentrações estão expressos na Tabela 16 abaixo, onde 'HFK' representa hidrogenoftalato de potássio.

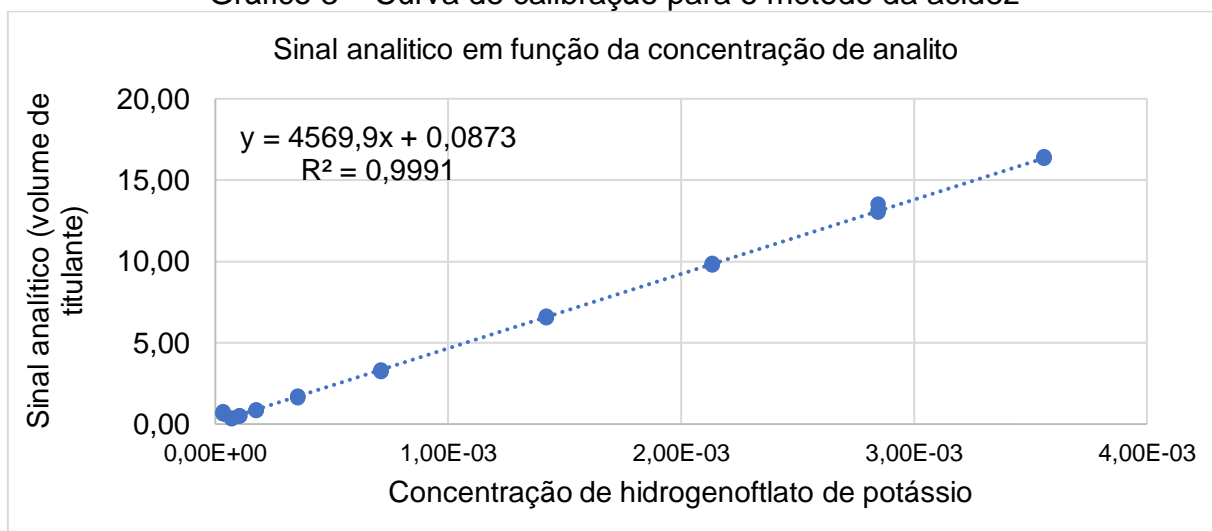
Tabela 16 – Porcentagem de recuperação da análise de acidez

ppm HFK	% de recuperação	% média
14	101%	98%
	95%	
	98%	
145	98,0%	99,6%
	99,6%	
	101,1%	
726	99,9%	100,2%
	100,2%	
	100,5%	

### 5.1.1.3 Curva de calibração e linearidade

A curva de calibração foi feita conforme a recomendação do ICH: 10 diluições da solução padrão foram analisadas e a correlação linear foi calculada através do método dos mínimos quadrados e o coeficiente de correlação linear está expresso no **Gráfico 3** abaixo.

Gráfico 3 – Curva de calibração para o método da acidez



Fonte: o Autor

#### 5.1.1.4 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção foi determinado conforme a recomendação do ICH para métodos titulométricos: foram feitas análises de concentrações decrescentes do analito até que este não pudesse ser detectado. **A menor concentração na qual se pode verificar a presença do analito foi de 3 ppm de hidrogenoftalato de potássio.** Os resultados dessa análise são expressos em ppm de carbonato de cálcio, portanto o limite de detecção em **ppm de CaCO<sub>3</sub> é 1,4.**

O limite de quantificação foi calculado segundo a recomendação do ICH, usando a equação (64), onde “LQ” é o limite de quantificação, “s” é o desvio padrão das amostras da curva de calibração e “a” é a inclinação desta curva.

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (64)$$

O limite de quantificação calculado para a análise da acidez foi de **11 ppm de hidrogenoftalato de potássio.** Os resultados dessa análise são expressos em ppm de carbonato de cálcio, portanto o limite de quantificação é **5,6 ppm de CaCO<sub>3</sub>.**

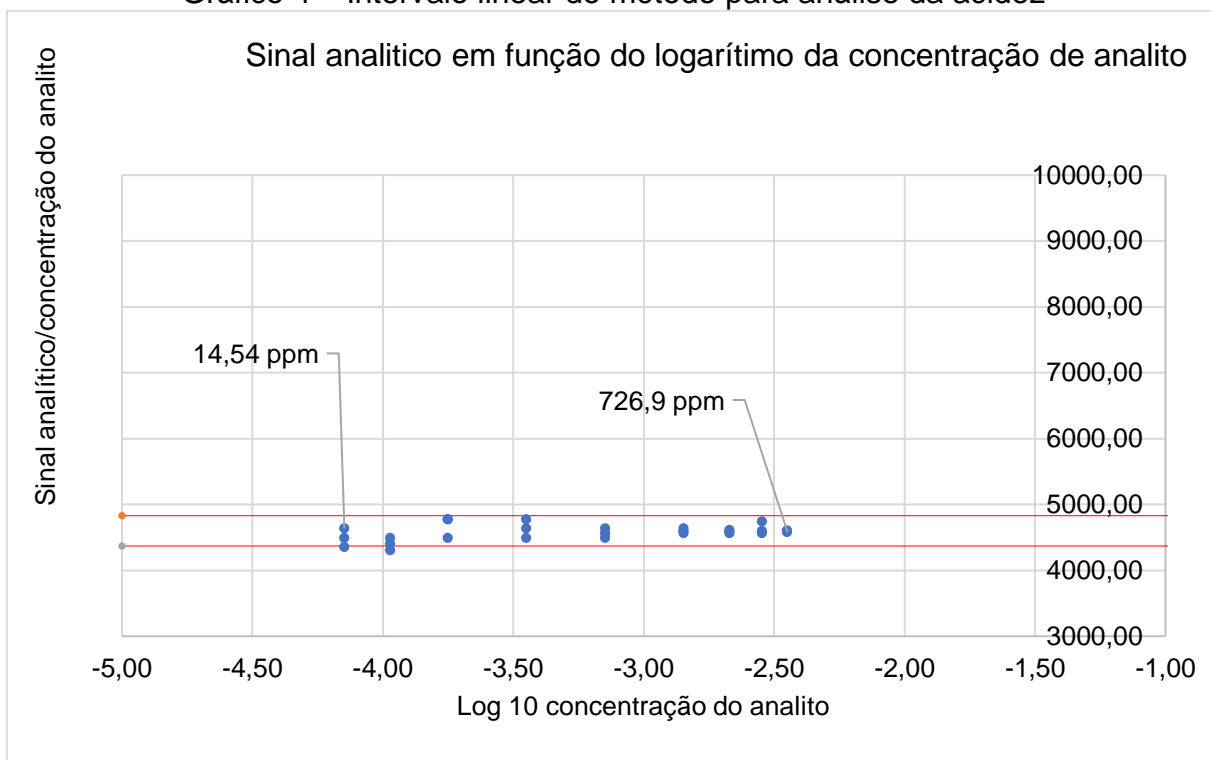
#### 5.1.1.5 Faixa dinâmica linear

A faixa dinâmica linear é um recurso importante para a avaliação da eficácia do método e da sua linearidade. Observando o **Gráfico 3** pode-se ter uma conclusão errônea sobre a faixa linear do método:  $r^2$  é muito próximo de um, porém o valor de  $r^2$  sozinho não significa que a resposta é linear em todo o intervalo de concentrações usadas, por isso que se faz o teste da resposta relativa (razão entre sinal analítico e concentração do analito) versus a o logaritmo de base dez da concentração do analito, pois este teste mostra quais respostas são, de fato, lineares.

O gráfico da resposta relativa (razão entre sinal analítico e concentração do analito) versus a o logaritmo de base dez da concentração do analito deve ser uma linha horizontal através do intervalo linear do método. Duas linhas horizontais, correspondentes a 95% e 105% da linha dos dados são traçadas, de modo que o método é linear no intervalo de pontos contidos entre as duas linhas horizontais.

O **Gráfico 4** abaixo representa este teste aplicado aos dados experimentais da análise da acidez da água.

Gráfico 4 – Intervalo linear do método para análise da acidez



O **Gráfico 4** acima mostra que o intervalo linear do método é de 14 ppm até 726 ppm de hidrogenoftalato de potássio, portanto a concentração de 7 ppm não está contida no intervalo linear do método. Essa é uma observação muito importante, pois sem este teste poderia ser considerado erroneamente que a concentração de 7 ppm estaria dentro do faixa linear do método.

## 5.1.2 Cloreto

### 5.1.2.1 Precisão

A precisão foi avaliada tomando-se 10 alíquotas de 20 mL da solução padrão cloreto de sódio e a titulando contra a solução de nitrato de prata, usando cromato de potássio como indicador.

Esta é uma análise que necessita do uso de um branco para determinar a quantidade de titulante necessária para fazer precipitar o indicador, portanto o sinal analítico é o volume de titulante usado contra o analito subtraído o volume usado na titulação contra o branco. Os volumes de titulante usados, tanto na titulação quanto no branco, a média (do sinal analítico), o desvio padrão (do sinal analítico), o coeficiente de variação (do sinal analítico) e o intervalo de confiança a 99% (do sinal analítico) constam na Tabela 17 abaixo.

Tabela 17– Precisão do método de análise de cloreto

Precisão – Cloreto			
mL Titulante - analito	mL titulante - branco	Sinal analítico	Desvio padrão
12,30	0,60	11,70	0,03
12,30	0,60	11,70	
12,35	0,60	11,75	Média
12,35	0,60	11,75	11,73
12,35	0,60	11,75	
12,35	0,60	11,75	CV
12,30	0,60	11,70	0,22%
12,30	0,60	11,70	
12,35	0,60	11,75	IC 99%
12,30	0,60	11,70	0,03

Fonte: o Autor

Onde o desvio padrão foi calculado de acordo com a equação (55), o coeficiente de variação foi calculado de acordo com a equação (56), e o intervalo de confiança a 99% foi calculado de acordo com a equação (57).

#### 5.1.2.2 Recuperação

A recuperação do método foi avaliada conforme as recomendações do ICH: três concentrações distintas das soluções padrão de cloreto de sódio foram analisadas em triplicata, respectivamente:

Os resultados das percentagens de recuperação em cada uma das concentrações estão expressos na Tabela 18 abaixo

Tabela 18 – Porcentagem de recuperação da análise de cloreto

ppm Cl <sup>-</sup>	% de recuperação	% média
	102,3%	
10,5	93,8%	96,7%
	93,8%	
	95,5%	
52,7	97,2%	95,5%
	93,8%	
	95,5%	
210,8	95,1%	95,1%
	94,7%	

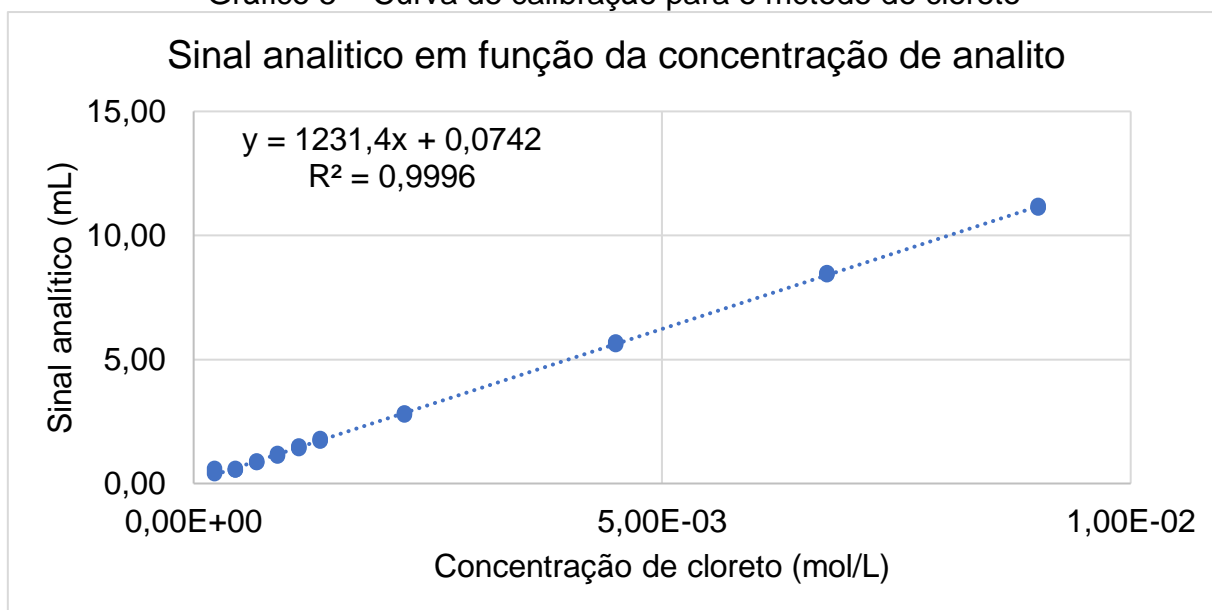
Fonte: o Autor

#### 5.1.2.3 Curva de calibração e linearidade

A curva de calibração foi feita conforme a recomendação do ICH: 10 diluições da solução padrão foram analisadas e a correlação linear foi calculada através do

método dos mínimos quadrados e o coeficiente de correlação linear está expresso no **Gráfico 5** abaixo.

Gráfico 5 – Curva de calibração para o método do cloreto



Fonte: o Autor

#### 5.1.2.4 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção é definido como a concentração de analito que gera um sinal com um fator de confiança “k” superior ao desvio padrão do branco “s<sub>b</sub>”, de acordo com a relação abaixo. O valor escolhido para k foi 3, de modo que k=3 corresponde a um nível de confiança de 98%. O limite de detecção foi calculado usando a equação (63) abaixo, onde “LD” é o limite de detecção, “s<sub>b</sub>” é o desvio padrão do branco, “k” é o fator de confiança e “a” é a inclinação da curva de calibração. (SKOOG et al, 2013).

$$LD = \frac{s_b k}{a} \quad (63)$$

O limite de detecção calculado foi de 3 ppm de cloreto.

O limite de quantificação também foi calculado segundo a recomendação do ICH, usando a equação (64), onde “LQ” é o limite de quantificação, “s” é o desvio padrão das amostras da curva de calibração e “a” é a inclinação desta curva.

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (64)$$

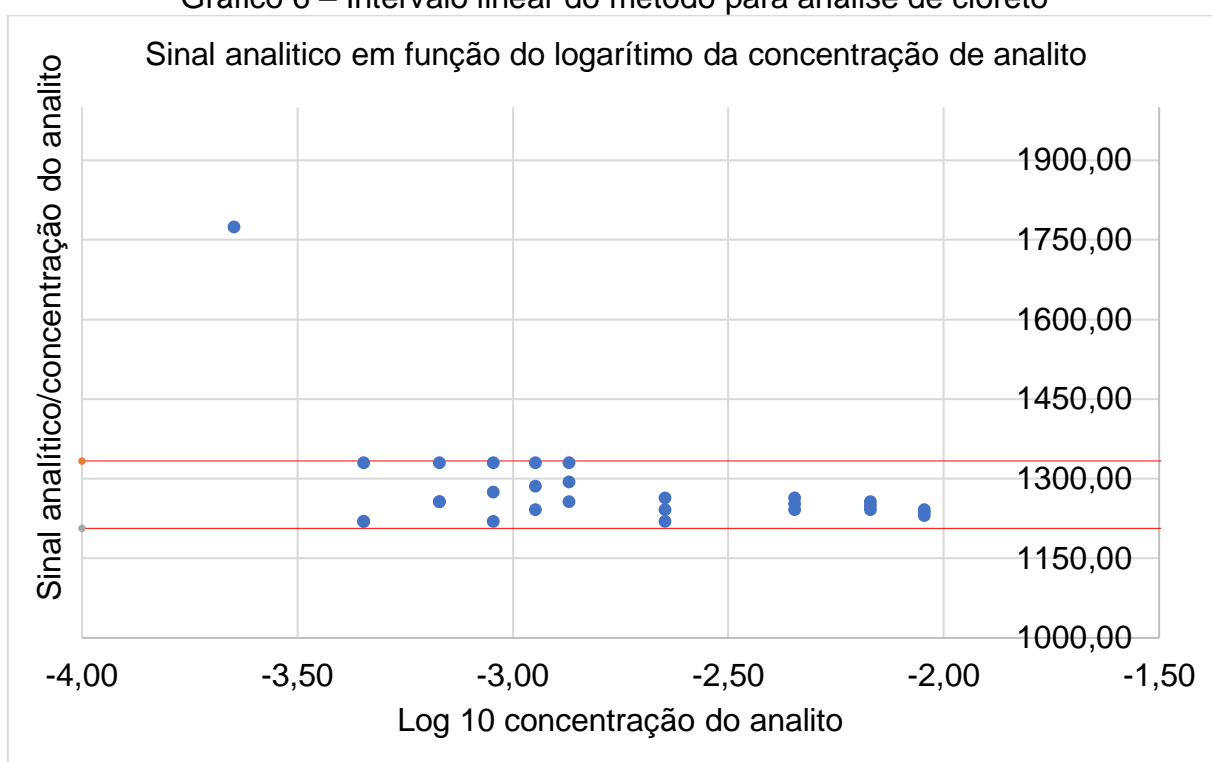
O **limite de quantificação** calculado para a análise do cloreto foi de **7 ppm de cloreto**.

### 5.1.2.5 Faixa dinâmica linear

O gráfico da resposta relativa (razão entre sinal analítico e concentração do analito) versus a o logaritmo de base dez da concentração do analito deve ser uma linha horizontal através do intervalo linear do método. Duas linhas horizontais, correspondentes a 95% e 105% da linha dos dados são traçadas, de modo que o método é linear no intervalo de pontos contidos entre as duas linhas horizontais.

O **Gráfico 6** abaixo mostra este teste aplicado aos dados experimentais da análise de cloreto em água.

Gráfico 6 – Intervalo linear do método para análise de cloreto



O **Gráfico 6** acima mostra que o intervalo linear do método é de 10 ppm até 210 ppm de cloreto, portanto a concentração de 5 ppm não está contida no intervalo linear do método. Essa é uma observação muito importante, pois sem este teste poderia ser considerado erroneamente que a concentração de 5 ppm estaria dentro do faixa linear do método.

### 5.1.3 Condutividade elétrica

#### 5.1.3.1 Precisão

A precisão foi avaliada

Onde o desvio padrão foi calculado de acordo com a equação (55), o coeficiente de variação foi calculado de acordo com a equação (56), e o intervalo de confiança a 99% foi calculado de acordo com a equação (57).

A condutividade específica da solução, a condutividade da água e a condutividade da solução subtraída a condutividade da água (sinal analítico), a média, o desvio padrão, o coeficiente de variação e o intervalo de confiança a 99% para a padronização em relação ao cálcio constam na Tabela 19 abaixo.

Tabela 19 – Precisão do método da condutividade elétrica

Precisão - Condutividade elétrica			
CE solução padrão	CE água	Sinal ( $\mu\text{s/cm}$ )	Desvio padrão
1400,00	4,57	1395,43	7,47
1395,00	4,41	1390,59	
1410,00	4,01	1405,99	Média
1405,00	4,35	1400,65	1399,98
1395,00	4,27	1390,73	
1403,00	4,57	1398,43	CV
1416,00	4,41	1411,59	0,53%
1413,00	4,01	1408,99	
1408,00	4,35	1403,65	IC 99%
1398,00	4,27	1393,73	7,67

Fonte: o Autor

### 5.1.3.2 Recuperação

A recuperação do método foi avaliada comparando a condutividade média observada da solução 0,01M KCl com a condutividade esperada (valor da literatura). Uma solução 0,01M KCl tem condutividade de 1412  $\mu\text{s/cm}$  (LIDE, 2005) a recuperação observada consta na Tabela 20 abaixo:

Tabela 20 – Recuperação da condutividade elétrica

Recuperação - Condutividade elétrica	
Sinal ( $\mu\text{s/cm}$ )	Valor real ( $\mu\text{s/cm}$ )
1399,98	1412
% de rec	99%

Fonte: o Autor

### 5.1.4 Dureza

#### 5.1.4.1 Precisão

A precisão foi avaliada tomando-se 10 alíquotas de 20 mL da solução padrão carbonato de cálcio e a titulando contra a solução EDTA, usando negro de eriocromo T como indicador.

Os volumes de titulante usados (sinal analítico), a média, o desvio padrão, o coeficiente de variação e o intervalo de confiança a 99% para a padronização em relação ao cálcio constam na Tabela 21 abaixo.

Tabela 21 – Precisão do método da análise da dureza em relação ao cálcio

Precisão – Dureza cálcio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (mL titulante)	0,24
40,50	
40,50	Média
41,00	40,65
40,50	
40,50	CV
40,50	0,6%
40,50	
41,00	IC 99%
41,00	0,25
40,50	

Fonte: o Autor

Os volumes de titulante usados (sinal analítico), a média, o desvio padrão, o coeficiente de variação e o intervalo de confiança a 99% para a padronização em relação ao magnésio constam na Tabela 22 abaixo.

Tabela 22 – Precisão do método da análise da dureza em relação ao cálcio

Precisão - Dureza magnésio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (mL titulante)	0,27
13,60	
13,00	Média
13,50	13,30
13,50	
13,00	CV
13,30	2,0%
13,00	
13,00	IC 99%
13,50	0,28
13,60	

Fonte: o Autor

Onde o desvio padrão foi calculado de acordo com a equação (55), o coeficiente de variação foi calculado de acordo com a equação (56), e o intervalo de confiança a 99% foi calculado de acordo com a equação (57).

#### 5.1.4.2 Recuperação

A recuperação do método foi avaliada conforme as recomendações do ICH: três concentrações distintas das soluções padrão diluídas foram analisadas em triplicata, respectivamente 16 ppm, 80 ppm e 201 ppm de carbonato de cálcio e 106 ppm, 264 ppm e 661 ppm de cloreto de magnésio hexahidratado.

Os resultados das percentagens de recuperação em cada uma das concentrações para o carbonato de cálcio, assim como a concentração correspondente em ppm de íons cálcio estão expressos na Tabela 23 abaixo.

Tabela 23 – Porcentagem de recuperação de íons cálcio na análise da dureza

ppm Ca <sup>2+</sup>	ppm CaCO <sub>3</sub>	% de recuperação	% média
6	16	98,4%	101,5%
		101,5%	
		104,6%	
32	80	102,1%	101,5%
		100,9%	
		101,5%	
80	201	100,4%	100,6%
		100,6%	
		100,9%	

Fonte: o Autor

Os resultados das percentagens de recuperação em cada uma das concentrações para o cloreto de magnésio hexahidratado, e a concentração correspondente em ppm de íons magnésio estão expressos na Tabela 24 abaixo.

Tabela 24 – Porcentagem de recuperação de íons magnésio na análise da dureza

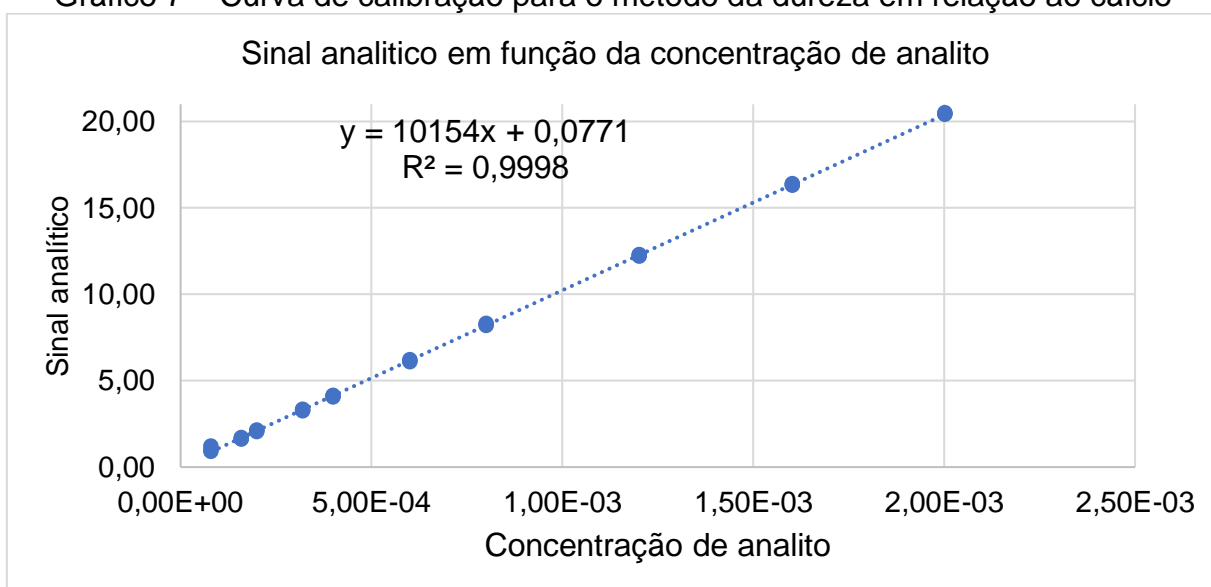
ppm Mg <sup>2+</sup>	ppm MgCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	% de recuperação	% média
13	106	100%	102,0%
		101%	
		104%	
32	264	102%	101,0%
		100%	
		101%	
79	661	101%	100,4%
		100%	
		100%	

Fonte: o Autor

#### 5.1.4.3 Curva de calibração e linearidade

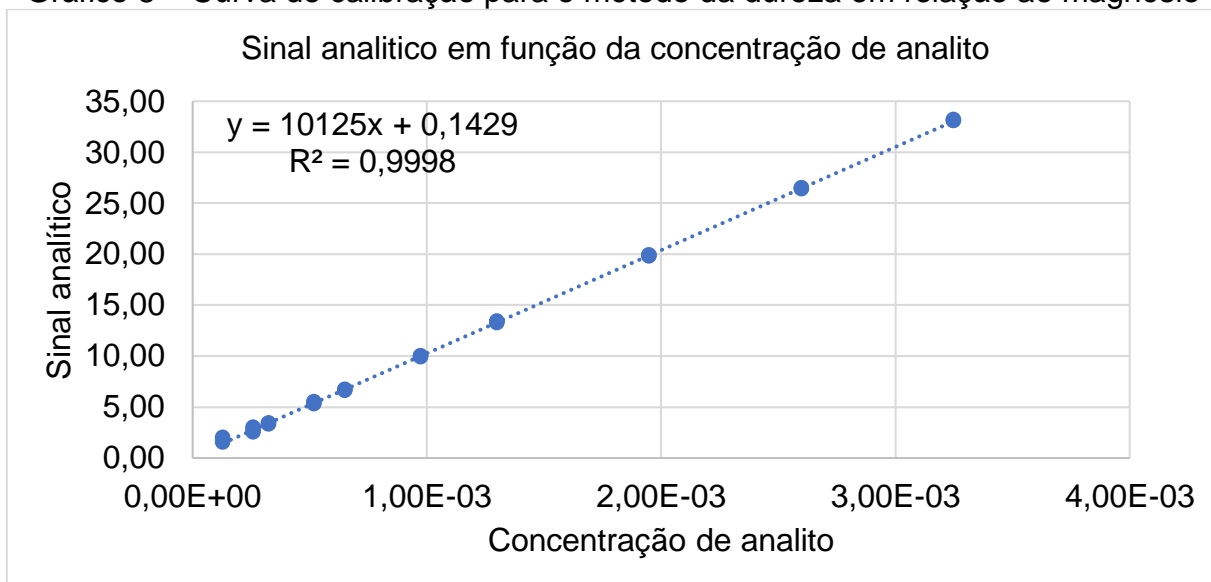
A curva de calibração foi feita conforme a recomendação do ICH: 10 diluições da solução padrão de carbonato de cálcio e 10 diluições da solução padrão de cloreto de magnésio hexahidratado foram analisadas e a correlação linear foi calculada através do método dos mínimos quadrados e o coeficiente de correlação linear para o carbonato de cálcio está expresso no **Gráfico 7** e para o cloreto de magnésio hexahidratado no **Gráfico 8**.

Gráfico 7 – Curva de calibração para o método da dureza em relação ao cálcio



Fonte: o Autor

Gráfico 8 – Curva de calibração para o método da dureza em relação ao magnésio



Fonte: o Autor

#### 5.1.4.4 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção foi determinado conforme a recomendação do ICH para métodos titulométricos: foram feitas análises de concentrações decrescentes do analito até que este não pudesse ser detectado.

A menor concentração na qual se pode verificar a presença do analito foi de 5 ppm de carbonato de cálcio. Os resultados dessa análise são expressos em ppm de íons cálcio, portanto o limite de detecção é 3,2 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ .

A menor concentração na qual se pode verificar a presença do analito foi de 26 ppm de cloreto de magnésio hexahidratado. Os resultados dessa análise são expressos em ppm de íons magnésio, portanto o limite de detecção é 3,1 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ .

O limite de quantificação foi calculado segundo a recomendação do ICH, usando a equação (64), onde “LQ” é o limite de quantificação, “s” é o desvio padrão das amostras da curva de calibração e “a” é a inclinação desta curva.

$$LQ = \frac{10s}{a} \quad (64)$$

O **limite de quantificação** calculado para a análise da dureza em relação ao cálcio foi de **9,5 ppm de carbonato de cálcio**. Os resultados dessa análise são expressos em ppm de íons cálcio, portanto o limite de quantificação é **6,5 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$** .

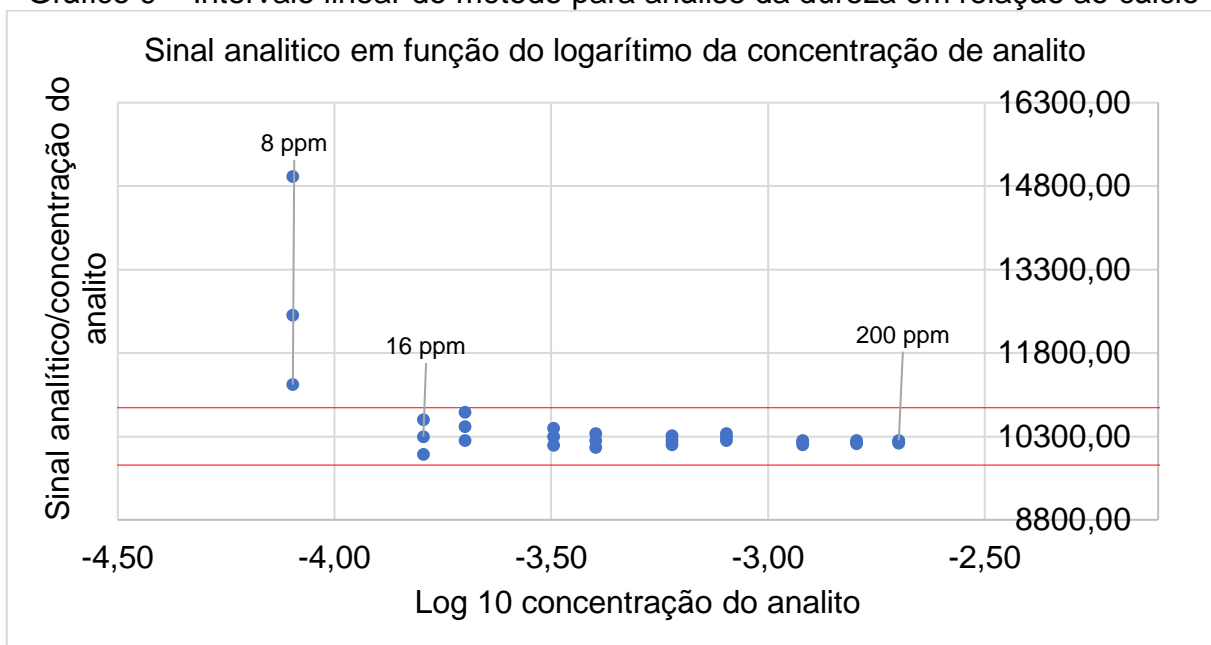
O **limite de quantificação** calculado para a análise da dureza em relação ao magnésio foi de **54 ppm de cloreto de magnésio hexahidratado**. Os resultados dessa análise são expressos em ppm de íons magnésio, portanto o limite de quantificação é **6,5 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$** .

#### 5.1.4.5 Faixa dinâmica linear

O gráfico da resposta relativa (razão entre sinal analítico e concentração do analito) versus a o logaritmo de base dez da concentração do analito deve ser uma linha horizontal através do intervalo linear do método. Duas linhas horizontais, correspondentes a 95% e 105% da linha dos dados são traçadas, de modo que o método é linear no intervalo de pontos contidos entre as duas linhas horizontais.

O **Gráfico 9** abaixo mostra este teste aplicado aos dados experimentais da análise da dureza da água em relação ao cálcio.

Gráfico 9 – Intervalo linear do método para análise da dureza em relação ao cálcio

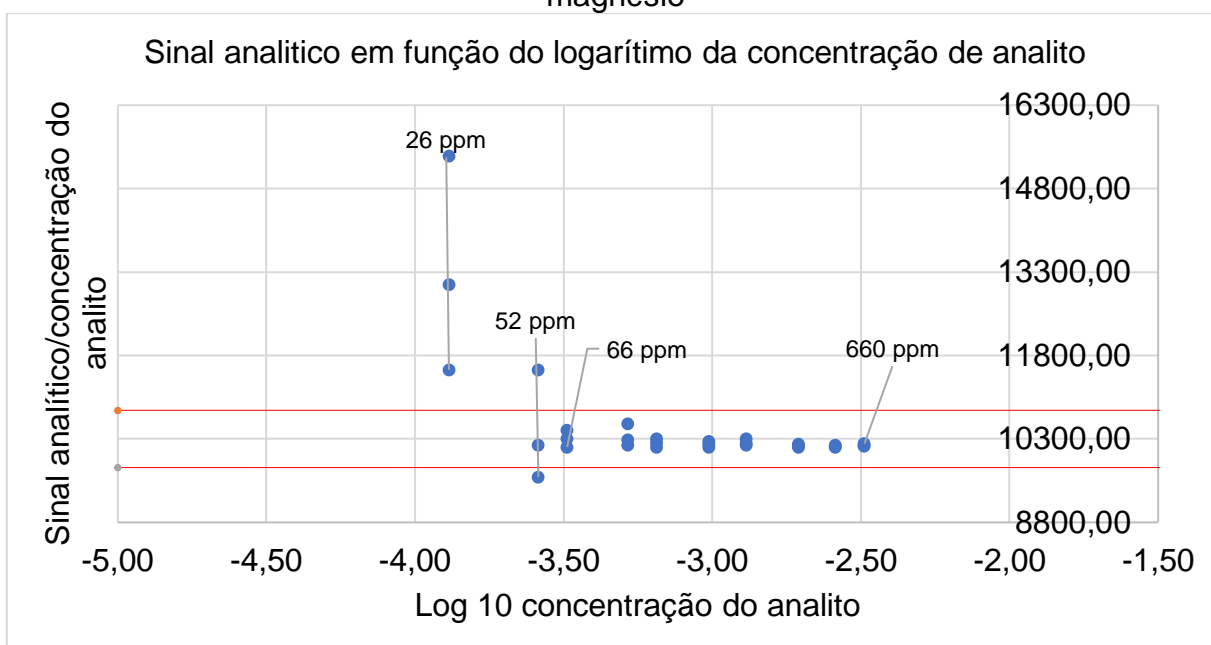


Fonte: o Autor

O **Gráfico 9** acima mostra que o intervalo linear do método é de **16 ppm até 200 ppm de carbonato de cálcio (equivalente a 6,4 ppm a 80 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ )**, portanto a concentração de 8 ppm de carbonato de cálcio (3,2 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ ) não está contida no intervalo linear do método.

O **Gráfico 10** abaixo mostra este teste aplicado aos dados experimentais da análise da dureza da água em relação ao magnésio.

Gráfico 10 – Intervalo linear do método para análise da dureza em relação ao magnésio



Fonte: o Autor

O **Gráfico 10** acima mostra que o intervalo linear do método é de **66 ppm até 660 ppm de cloreto de magnésio hexahidratado (equivalente a 7,9 ppm a 78,9 ppm de Mg<sup>2+</sup>)**, portanto as concentrações de 26 ppm e 52 ppm de cloreto de magnésio hexahidratado (3,1 ppm e 6,2 ppm de Mg<sup>2+</sup>) não estão contidas no intervalo linear do método.

### **5.1.5 Sódio e potássio**

#### *5.1.5.1 Precisão*

A precisão do equipamento, informada pelo fabricante, é de  $\pm 2$  ppm (BENFER, 2019).

#### *5.1.5.2 Recuperação*

A recuperação do equipamento, informada pelo fabricante, é de 100 %  $\pm 1\%$  (BENFER, 2019).

#### *5.1.5.3 Limites de detecção e de quantificação*

O limite de detecção do equipamento não é informado pelo fabricante. O limite de quantificação, informada pelo fabricante, é de 1 ppm (BENFER, 2019).

#### *5.1.5.4 Faixa dinâmica linear*

A faixa dinâmica do equipamento, informada pelo fabricante, 1 ppm a 100 ppm para potássio e 1 ppm a 200 ppm para sódio. (BENFER, 2019).

### **5.1.6 Sólidos**

#### *5.1.6.1 Precisão*

A precisão foi avaliada ao se analisar uma alíquota de 100 mL de solução padrão de cloreto de sódio da mesma maneira que se analisou as amostras. Onde o desvio padrão foi calculado de acordo com a equação (55), o coeficiente de variação foi calculado de acordo com a equação (56), e o intervalo de confiança a 99% foi calculado de acordo com a equação (57).

As massas do cadinho limpo e do cadinho com amostra seca (sinal analítico), a média (do sinal analítico), o desvio padrão (do sinal analítico), o coeficiente de

variação (do sinal analítico) e o intervalo de confiança a 99% (do sinal analítico) constam na Tabela 25 abaixo.

Tabela 25 – Precisão do método de sólidos solúveis

Precisão - Sólidos solúveis			
Cadinho com amostra (g)	Cadinho limpo (g)	Sinal (mg)	Desvio padrão
204,2379	204,1900	47,85	0,82
204,2382	204,1903	47,85	
204,2388	204,1899	48,85	Média
204,2381	204,1902	47,85	47,85
204,2390	204,1901	48,85	
204,2367	204,1898	46,85	CV
204,2386	204,1897	48,85	1,71%
204,2372	204,1903	46,85	
204,2378	204,1899	47,85	IC 99%
204,2371	204,1902	46,85	0,84

Fonte: o Autor

### 5.1.6.2 Recuperação

A recuperação do método foi da mesma maneira que se avaliou a precisão do método. Sabendo o teor de sólidos solúveis na solução padrão a recuperação pode ser calculada pela diferença entre o sinal analítico e o valor real. A Tabela 26 mostra os valores da média do sinal, o valor real e a porcentagem de recuperação do método.

Tabela 26 – Porcentagem de recuperação de sólidos solúveis

Recuperação sólidos solúveis	
Sinal (mg)	Valor real (mg)
47,85	50,85
% de recuperação	94%

Fonte: o Autor

## 5.2 Resultados das análises da amostra 1 – água coletada em um local sem fonte de contaminação

Essa amostra foi colhida no dia 24 de abril deste ano, como o local de coleta fica localizado relativamente próximo ao campus Gama do IFB a amostra levou cerca de uma hora do momento em que foi coletada até o momento em que foi alocada na geladeira do laboratório.

Esta amostra foi coletada de um poço artesiano que possui uma saída de água nas proximidades da bomba d'água que é usada para encher uma caixa que armazena e distribui a água coletada entre os moradores da região. A água foi

coletada após deixar esta saída escoar por quinze minutos, garantindo que a amostra fora retirada do lençol freático.

### **5.2.1 Temperatura no momento da coleta**

Vinte litros de amostra foram coletados em garrafas PET, às dez horas da manhã do dia vinte e quatro de abril deste ano. A temperatura da água naquele momento era 22 °C. Foi utilizado um termômetro fornecido pelo laboratório do campus Gama do IFB.

### **5.2.2 pH no momento da coleta**

Foi utilizado uma fita de papel tornassol, fornecida pelo laboratório do campus Gama do IFB, para verificar o pH no momento da coleta. O pH da água naquele momento era 5.

### **5.2.3 Acidez como mg de carbonato de cálcio por litro**

A acidez foi quantificada no laboratório usando uma solução padrão de hidróxido de sódio e o resultado é apresentado como miligramas de carbonato de cálcio por litro.

Esta análise foi feita no mesmo dia da coleta da amostra de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

Foram feitas dez replicatas, tomando 50 mL da amostra, e o resultado está expresso como a média dos resultados seguindo do intervalo de confiança a 99%.

A acidez, expressa como mili mols por litro de hidróxido de sódio utilizado na titulação é: **0,14 ±0,02 mM**; a acidez, expressa como miligramas de carbonato de cálcio por litro, ou seja, ppm de CaCO<sub>3</sub>, é: **6,9 ±0,9 ppm de CaCO<sub>3</sub>**. A tabela abaixo sumariza os resultados desta análise e explicita os desvios padrões e desvios relativos, assim como os intervalos de confiança para um nível de confiança de 99% para a concentração em mili mol por litro (mM) e para parte por milhão (ppm). Os resultados da análise da acidez da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 27.

Tabela 27 – Acidez da amostra 1

---

**Apresentação de resultados - Acidez**

---

Concentração (mM)	Intervalo de confiança a 99%
0,14	0,02
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,01	8%
mg de CaCO <sub>3</sub> /L	Intervalo de confiança a 99%
6,9	0,9
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,6	8%

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.2.4 Cloreto

Esta análise foi feita na semana seguinte ao dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011).

A quantificação de cloreto na amostra se deu através de uma titulação argentimétrica, tomando-se amostras de 50 mL em dez replicatas obteve-se os seguintes resultados: concentração de íons cloreto em solução de **0,21±0,05 mM**, equivalente a **12±3 ppm cloreto**. A Tabela 28 abaixo mostra os resultados obtidos.

Tabela 28 – Teor de cloreto da amostra 1

---

**Apresentação de resultados - Cloreto**

---

Concentração (mM)	Intervalo de confiança a 99%
0,21	0,05
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,04	18%
Concentração em ppm	Intervalo de confiança a 99%
12	3
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
2	18%

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.2.5 Condutividade elétrica

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

A condutividade da amostra foi calculada como sendo a diferença entre a condutividade observada na amostra e a condutividade observada em água descarbonatada. As medidas foram feitas em dez replicatas, tanto para a mostra de água quanto para a água descarbonatada. O condutímetro foi calibrado usando uma solução padrão que acompanha o equipamento.

A **condutividade**, expressa em microsiemens por centímetro foi **52±3 µS/cm**, onde o erro indicado é o intervalo de confiança para um nível de confiança de 99%. A Tabela 29 abaixo sumariza os resultados desta análise e explicita os desvios padrões e desvios relativos, assim como os intervalos de confiança para um nível de confiança de 99%.

Tabela 29 – Condutividade elétrica da amostra 1	
Apresentação de resultados - Condutividade elétrica	
Condutividade (µS/cm)	Intervalo de confiança a 99%
52	3
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
2	3%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.6 Dureza

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

A amostra de água limpa apresentou dureza abaixo do limite de detecção do método, pois o indicador se mostrou azul sem nenhuma adição de EDTA. Isso significa que a água da amostra 1 tem concentração de íons magnésio e cálcio menor que 3 ppm.

### 5.2.7 Potássio

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de sódio calculado foi de **6±1 ppm K<sup>+</sup>**, os resultados da análise do teor de sódio da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 30.

Tabela 30 – Teor de potássio da amostra 1

Resultado amostra 1 - Potássio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (ppm K)	0,7
7,0	Média
6,0	6
6,0	CV
6,0	11,8%
5,0	IC 99%
	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.8 Sódio

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de sódio calculado foi de **14±2 ppm Na<sup>+</sup>**, os resultados da análise do teor de sódio da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 31.

Tabela 31 – Teor de sódio da amostra 1

Resultado amostra 1 - Sódio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (ppm Na)	0,7
13,0	Média
14,0	14
13,5	CV
15,0	5,3%
14,0	IC 99%
	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.9 Sólidos

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q.

et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de **sólidos solúveis** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **27±0,8 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 32.

Tabela 32 – Teor de sólidos solúveis da amostra 1

Resultado amostra 1 - Sólidos solúveis			
Cadinho com amostra (g)	Cadinho limpo (g)	Sinal (mg/100 mL)	Desvio padrão
204,2170	204,1900	27,0	0,8
204,2173	204,1903	27,0	
204,2179	204,1899	28,0	Média
204,2172	204,1902	27,0	27,0
204,2181	204,1901	28,0	
204,2158	204,1898	26,0	CV
204,2177	204,1897	28,0	3,02%
204,2163	204,1903	26,0	
204,2169	204,1899	27,0	IC 99%
204,2162	204,1902	26,0	0,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de **sólidos suspensos** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **12±1 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 33.

Tabela 33 – Teor de sólidos suspensos da amostra 1

Resultado amostra 1 - Sólidos suspensos			
Cadinho com amostra (g)	Cadinho limpo (g)	Sinal (mg/100 mL)	Desvio padrão
0,7915	0,7785	13,0	1
0,8694	0,8574	12,0	
0,7573	0,7463	11,0	Média
0,6714	0,6584	13,0	12
0,9642	0,9542	10,0	
0,7726	0,7596	13,0	CV
0,8716	0,8596	12,0	8,22%
0,7524	0,7394	13,0	
0,9245	0,9125	12,0	IC 99%
0,7515	0,7395	12,0	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de **sólidos totais** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **39±1 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 34.

Tabela 34 – Teor de sólidos totais da amostra 1

Resultado amostra 1 - Sólidos totais			
Sólidos solúveis (mg)	Sólidos suspensos (mg)	Sólidos totais (mg/100 mL)	Desvio padrão
27,0	13,0	40,0	0,74
27,0	12,0	39,0	
28,0	11,0	39,0	Média
27,0	13,0	40,0	39
28,0	10,0	38,0	
26,0	13,0	39,0	CV
28,0	12,0	40,0	1,89%
26,0	13,0	39,0	
27,0	12,0	39,0	IC 99%
26,0	12,0	38,0	0,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 Resultados das análises da amostra 2 – água coletada nas proximidades do lixão

Essa amostra foi colhida no dia 24 de abril deste ano, como o local de coleta fica longe próximo ao campus Gama do IFB a amostra levou cerca de duas horas e meia do momento em que foi coletada até o momento em que foi alocada na geladeira do laboratório.

Esta amostra foi coletada de um poço artesiano que possui uma saída de água nas proximidades da bomba d'água que é usada para encher uma caixa que armazena e distribui a água coletada através da propriedade, esta água é usada na irrigação de hortas. A água foi coletada após deixar esta saída escoar por quinze minutos, garantindo que a amostra fora retirada do lençol freático.

#### 5.3.1 Temperatura no momento da coleta

Vinte litros de amostra foram coletados em garrafas PET, às dez quatorze horas do dia onze de junho deste ano. A temperatura da água naquele momento era 24 °C. Foi utilizado um termômetro fornecido pelo laboratório do campus Gama do IFB.

### 5.3.2 pH no momento da coleta

Foi utilizado uma fita de papel tornassol, fornecida pelo laboratório do campus Gama do IFB, para verificar o pH no momento da coleta. O pH da água naquele momento era 4.

### 5.3.3 Acidez como mg de carbonato de cálcio por litro

A acidez foi quantificada no laboratório usando uma solução padrão de hidróxido de sódio e o resultado é apresentado como miligramas de carbonato de cálcio por litro.

Esta análise foi feita no mesmo dia da coleta da amostra de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

Foram feitas dez replicatas, tomando 50 mL da amostra, e o resultado está expresso como a média dos resultados seguindo do intervalo de confiança a 99%.

A acidez, expressa como mili mols por litro de hidróxido de sódio utilizado na titulação é: **0,20 ±0,02 mM**; a acidez, expressa como miligramas de carbonato de cálcio por litro, ou seja, ppm de CaCO<sub>3</sub>, é: **10±2 ppm de CaCO<sub>3</sub>**. A tabela abaixo sumariza os resultados desta análise e explicita os desvios padrões e desvios relativos, assim como os intervalos de confiança para um nível de confiança de 99% para a concentração em mili mol por litro (mM) e para parte por milhão (ppm). Os resultados da análise da acidez da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 35.

Tabela 35 – Acidez da amostra 2

<b>Apresentação de resultados - Acidez</b>	
Concentração (mM)	Intervalo de confiança a 99%
0,20	0,04
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,02	11%
mg de CaCO <sub>3</sub> /L	Intervalo de confiança a 99%
10	2
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
1	11%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.4 Cloreto

Esta análise foi feita na semana seguinte ao dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011).

A quantificação de cloreto na amostra se deu através de uma titulação argentimétrica, tomando-se amostras de 50 mL em dez replicatas obteve-se os seguintes resultados: concentração de íons cloreto em solução de **0,44±0,02 mM**, equivalente a **26±1 ppm cloreto**. A Tabela 36 abaixo sumariza os resultados.

Tabela 36 – Teor de cloreto da amostra 2

<b>Apresentação de resultados - Cloreto</b>	
Concentração (mM)	Intervalo de confiança a 99%
0,44	0,02
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,02	4%
Concentração em ppm	Intervalo de confiança a 99%
26	1
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
1	4%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.5 Condutividade elétrica

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

A condutividade da amostra foi calculada como sendo a diferença entre a condutividade observada na amostra e a condutividade observada em água descarbonatada. As medidas foram feitas em dez replicatas, tanto para a mostra de água quanto para a água descarbonatada. O condutímetro foi calibrado usando uma solução padrão que acompanha o equipamento.

A **condutividade**, expressa em microsiemens por centímetro foi **102±7 µS/cm**, onde o erro indicado é o intervalo de confiança para um nível de confiança de 99%. A Tabela 37 abaixo sumariza os resultados desta análise e explicita os desvios padrões e desvios relativos, assim como os intervalos de confiança para um nível de confiança de 99%.

Tabela 37 – Condutividade elétrica da amostra 2

---

**Apresentação de resultados - Condutividade elétrica**

---

Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Intervalo de confiança a 99%
102	7
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
4	4%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.6 Dureza

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O resultado para a dureza total foi de **151 $\pm$ 1 ppm de CaCO<sub>3</sub>**, os resultados estão sumarizados na Tabela 38 abaixo

Tabela 38 – Dureza da amostra 2

---

**Apresentação de resultados - Dureza total**

---

ppm CaCO <sub>3</sub>	Intervalo de confiança a 99%
151	1
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
1	1%

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado para a dureza em relação ao cálcio foi de **101 $\pm$ 1 ppm de CaCO<sub>3</sub>**, equivalente a **40,3 $\pm$ 0,4 ppm de Ca<sup>2+</sup>**, os resultados estão sumarizados na Tabela 39 abaixo.

Tabela 39 – Dureza da amostra 2

---

**Apresentação de resultados - Dureza calcio**

---

ppm CaCO <sub>3</sub>	Intervalo de confiança a 99%
101	1
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
1,08	1%
Concentração em ppm Ca <sup>2+</sup>	Intervalo de confiança a 99%
40,3	0,4
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,43	1%

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado para a dureza em relação ao magnésio foi de **51±1 ppm de CaCO<sub>3</sub>**, equivalente a **12,3±0,3 ppm de Mg<sup>2+</sup>**, os resultados estão sumarizados na Tabela 40 abaixo.

Tabela 40 – Dureza da amostra 2

<b>Apresentação de resultados - Dureza magnésio</b>	
ppm CaCO <sub>3</sub>	Intervalo de confiança a 99%
51	1
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
1	3%
Concentração em ppm Mg <sup>2+</sup>	Intervalo de confiança a 99%
12,3	0,3
Desvio padrão	Desvio padrão relativo
0,31	3%

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.7 Potássio

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de sódio calculado foi de **15±2 ppm K<sup>+</sup>**, os resultados da análise do teor de sódio da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 41.

Tabela 41 – Teor de potássio da amostra 2

Resultado amostra 2 - Potássio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (ppm K)	0,8
15,0	Média
16,0	15
15,5	CV
14,0	5,5%
16,0	IC 99%
	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.8 Sódio

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o

frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de sódio calculado foi de **31±2 ppm Na<sup>+</sup>**, os resultados da análise do teor de sódio da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 42.

Tabela 42 – Teor de sódio da amostra 2

Resultado amostra 2 - Sódio	
Dados	Desvio padrão
Sinal (ppm Na)	0,7
30,0	Média
31,0	31
32,0	CV
30,5	2,4%
31,0	IC 99%
	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.9 Sólidos

Esta análise foi feita na mesma semana do dia da coleta da amostra, de acordo com a recomendação para o tempo entre a coleta de amostra e a análise (WANG, Q. et al, 2011). Como no momento da coleta a amostra foi refrigerada deixou-se que o frasco contendo a mostra entrasse em equilíbrio térmico com a atmosfera antes da realização da análise.

O teor de **sólidos solúveis** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **107±0,8 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 43.

Tabela 43 – Teor de sólidos solúveis da amostra 2

Resultado amostra 2 - Sólidos solúveis			
Cadinho com amostra (g)	Cadinho limpo (g)	Sinal (mg)	Desvio padrão
204,2970	204,1900	107,0	0,8
204,2973	204,1903	107,0	
204,2979	204,1899	108,0	Média
204,2972	204,1902	107,0	107,0
204,2981	204,1901	108,0	
204,2958	204,1898	106,0	CV
204,2977	204,1897	108,0	0,76%
204,2963	204,1903	106,0	
204,2969	204,1899	107,0	IC 99%
204,2962	204,1902	106,0	0,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de **sólidos suspensos** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **27±1 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 44.

Tabela 44 – Teor de sólidos suspensos da amostra 2

Resultado amostra 2 - Sólidos suspensos			
Cadinho com amostra (g)	Cadinho limpo (g)	Sinal (mg)	Desvio padrão
0,8065	0,7785	28,0	1
0,8844	0,8574	27,0	
0,7723	0,7463	26,0	Média
0,6864	0,6584	28,0	27
0,9792	0,9542	25,0	
0,7876	0,7596	28,0	CV
0,8866	0,8596	27,0	3,67%
0,7674	0,7394	28,0	
0,9395	0,9125	27,0	IC 99%
0,7665	0,7395	27,0	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de **sólidos totais** foi calculado tomando 100 ml de amostra, sendo obtido o resultado de **134±1 mg/100mL**, os resultados da análise do teor de sólidos da amostra 1 estão sumarizados na Tabela 45.

Tabela 45 – Teor de sólidos totais da amostra 2

Resultado amostra 2 - Sólidos totais			
Sólidos solúveis (mg)	Sólidos suspensos (mg)	Sólidos totais (mg)	Desvio padrão
107,0	28,0	135,0	0,74
107,0	27,0	134,0	
108,0	26,0	134,0	Média
107,0	28,0	135,0	134
108,0	25,0	133,0	
106,0	28,0	134,0	CV
108,0	27,0	135,0	0,55%
106,0	28,0	134,0	
107,0	27,0	134,0	IC 99%
106,0	27,0	133,0	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Resultados gerais das análises

A acidez da amostra 1 foi de  $6,9 \pm 0,9$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ , enquanto a da amostra 2 foi de  $10 \pm 2$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ ; O teor de cloreto da amostra 1 foi de  $12 \pm 3$  ppm, enquanto que o da amostra 2 foi de  $26 \pm 1$  ppm; A condutividade elétrica da amostra 1 foi de  $52 \pm 3$   $\mu\text{S/cm}$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $102 \pm 7$   $\mu\text{S/cm}$ ; a dureza total

da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $151 \pm 1$  ppm de  $\text{CaCO}_3$ ; a dureza em relação ao cálcio da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $40,3 \pm 0,4$  ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ; a dureza em relação ao magnésio da amostra 1 foi  $< 3$  ppm, enquanto que a da amostra 2 foi de  $12,3 \pm 0,3$  ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ ; o teor de Sódio da amostra 1 foi de  $14 \pm 2$  ppm  $\text{Na}^+$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $31 \pm 2$  ppm  $\text{Na}^+$ ; o teor de Potássio da amostra 1 foi de  $6 \pm 1$  ppm  $\text{K}^+$ , enquanto que a da amostra 2 foi de  $15 \pm 2$  ppm  $\text{K}^+$ ; os sólidos totais da amostra 1 foram  $39 \pm 1$  mg/100mL, enquanto que o da amostra 2 foi de  $134 \pm 1$  mg/100mL; os sólidos solúveis da amostra 1 foram  $27 \pm 0,8$  mg/100mL, enquanto que os da amostra 2 foram  $107 \pm 0,8$  mg/100mL; os sólidos suspensos da amostra 1 foram  $12 \pm 1$  mg/100mL, enquanto o da amostra 2 foi de  $27 \pm 1$  mg/100mL.

Os resultados de todas as análises estão sumarizados na Tabela 46 a seguir:

Tabela 46 – resultados de todas as análises realizadas

Parametro	Resultados das análises	
	Amostra 1	Amostra 2
Acidez	$6,9 \pm 0,9$ ppm de $\text{CaCO}_3$	$10 \pm 2$ ppm de $\text{CaCO}_3$
Cloreto	$12 \pm 3$ ppm cloreto	$26 \pm 1$ ppm cloreto
Condutividade elétrica	$52 \pm 3$ $\mu\text{S/cm}$	$102 \pm 7$ $\mu\text{S/cm}$
Dureza total	$< 3$ ppm	$151 \pm 1$ ppm de $\text{CaCO}_3$
Dureza calcio	$< 3$ ppm	$40,3 \pm 0,4$ ppm de $\text{Ca}^{2+}$
Dureza magnésio	$< 3$ ppm	$12,3 \pm 0,3$ ppm de $\text{Mg}^{2+}$
Sódio	$14 \pm 2$ ppm $\text{Na}^+$	$31 \pm 2$ ppm $\text{Na}^+$
Potássio	$6 \pm 1$ ppm $\text{K}^+$	$15 \pm 2$ ppm $\text{K}^+$
Sólidos totais	$39 \pm 1$ mg/100mL	$134 \pm 1$ mg/100mL
Sólidos soluveis	$27 \pm 0,8$ mg/100mL	$107 \pm 0,8$ mg/100mL
Sólidos suspensos	$12 \pm 1$ mg/100mL	$27 \pm 1$ mg/100mL

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6 Proposta de intervenção educacional interdisciplinar

De acordo com a flexibilidade da instituição educacional e sua disponibilidade de recursos proponho aqui ações interdisciplinares que podem ser executadas de acordo com o contexto de cada escola.

Tomando o tema da conscientização ambiental, monta-se uma cooperação interdisciplinar entre os professores e a administração da escola, na direção de criar um evento, que terá suas dimensões condicionadas ao contexto de cada escola, com a temática da conscientização e revitalização do meio ambiente, englobando todas as competências e habilidades contempladas pelo currículo da escola.

Criando um evento, que terá suas dimensões condicionadas ao contexto de cada escola, com participação de todos: professores, pais e alunos, onde será apresentado de obras de arte e poesias a seminários acadêmicos ministrados pelos próprios alunos.

As disciplinas de ciências humanas e sociais poderiam ser inseridas nesta proposta no âmbito do estudo do impacto social gerado pela poluição em si e das mazelas sofridas pelas populações que acabam por viver do lixo de outros. Poderia ser organizado uma visita a áreas como o Lixão do Jókey ou outros pontos poluídos.

As disciplinas de ciências da natureza e suas tecnologias poderiam organizar diversos seminários, pôsteres, todos voltado para o tema de conscientização ambiental e relacionando isso com o impacto direto na sociedade.

As disciplinas de linguagens e tecnologias poderiam produzir peças de arte plástica, poesias, peças teatrais... enfim, as possibilidades são inúmeras diante de um tema tão amplo e que tem impacto direto sob nossas vidas.

Escolas com mais recursos poderiam fazer um grande evento, com possibilidade de uma intervenção em locais que estejam poluídos como aqueles que tem sido viralizadas na internet, proporcionando uma imersão total no tema. Mas isso não significa que escolas com poucos recursos não possam fazer algo parecido, com um evento menor.

A essência da ideia é proporcionar um momento para os estudantes agirem como protagonistas, provocando nestes a indagação sobre questões ambientais, dando a eles a oportunidade de propor e produzir alguma ação relacionada ao tema, seja ela no sentido de produção cultural ou científica.

## CONCLUSÕES

Os resultados da análise de água com suspeita de contaminação, cujos resultados estão listados na Tabela 46, estão todos dentro dos limites estabelecidos para água classe 2, segundo os dados da Tabela 3. Portanto, como a água desse aquífero está classificada como classe 3, como pode ser visto no mapa da **Figura 10** que é enquadramento dos aquíferos feito em 2016, portanto isso significa que pelo menos um dos parâmetros que não foram analisados neste trabalho superaram os limites da classe 2 (os parâmetros são nitrato, manganês, ferro, fluoreto e benzeno).

Conforme mostrado no mapa da **Figura 9**, que é o mapa do antigo enquadramento do aquífero, o local onde foi colhida a amostra 2 era enquadrado como classe 2, porém as análises de CASTANHEIRAS 2016 mostraram que o aquífero apresenta qualidade de classe 3.

Portanto, com os dados experimentais do presente trabalho não se pode evidenciar a deterioração do aquífero pela ausência de análises de alguns parâmetros, porém a literatura mostra que o enquadramento foi rebaixado e este é um grande indicativo de que a qualidade das águas deste aquífero tem sido deterioradas, sendo que a fontes mais provável de contaminação é o lixão do Jóquei clube.

## REFERÊNCIAS

ABREU, F. **Estudo e avaliação da contaminação das fontes do Parque Nacional de Brasília** [Distrito Federal] 2001. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH. DM - 041/01, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 123 p.

ADASA. AVALIAÇÃO DE AQUÍFEROS FAVORÁVEIS PARA COMPLEMENTAÇÃO DO ABASTECIMENTO DE ÁGUA NO DISTRITO FEDERAL E LOCAÇÃO DE POÇOS TUBULARES PROFUNDOS: REGIÕES ATENDIDAS E NÃO ATENDIDAS PELO SISTEMA INTEGRADO DESCOBERTO - SANTA MARIA / TORTO. FORUM MUNDIAL DA ÁGUA, BRASÍLIA, 2018.

ALSLAIBI, T. M.; MOGHEIR, Y. K.; AFIFI, S. Analysis of landfill components in estimating the percolated leachate to groundwater using the HELP model. **Water Science and Technology**. International, n 62.8, p. 1727-1754, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.004 Resíduos sólidos - Classificação**. 2004, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 6023 Informação e documentação – Referências – elaboração**. Rio de Janeiro, p. 24. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 9896 Glossário de Poluição das Águas**. 1993, Rio de Janeiro.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. Campinas: Editora Edgard Blucher, 1979

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 23rd Edition. American Water Works Association. 2017

BENFER, Fotômetro de chama digital. Disponível em <<http://benfer.com.br/fotometros-chama/fotometro-de-chama-digital-na-k-para-analises-clinicas-e-veterinaria>> Acesso em 20/10/2019.

BITTENCOURT, J. A., SÁ, W. S., COSTA, M. G., PEREIRA, S. E., REIS, C. V. S. **ASSOCIAÇÕES E COOPERATIVAS DE CATADORES DE LIXO À POLÍTICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO DISTRITO FEDERAL**. SEGET - SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, RIO DE JANEIRO, 2017

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). R. E, nº 899 de 29 de maio de 2003 - **Guia para validação de métodos qualitativos e bioanalíticos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/349509/Consolidado%2Bde%2Bnormas%2BCOPIO.pdf/3122249b-48cb-47aa-be78-76f3129a62ba>> Acesso em: 01 jun. 2019.

BRASIL. 2011. Ministério de Estado da Saúde. **Portaria 2914, de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 26 mar. Seção 1, 266-270p. 2011.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 1ª ed. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004.

Brasil. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 4ª ed. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2013.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário oficial da União nº 66, Brasília, DF, 07 de abril de 2008. Seção 1, p.64-68.

BURLAMAQUI, M. **ARTE E TRABALHO LIXÃO DA ESTRUTURAL – UM OLHAR SOBRE NÓS MESMOS.** Revista do Tribunal regional do trabalho da 10ª região, v. 21, 2017

CARNEIRO, G. A. **Estudo de Contaminação do Lençol Freático Sob a Área do ATERRO de Lixo do Jockey Clube-DF e suas Adjacências.** 2002. Instituto de Geociências (Dissertação de Mestrado), IG/UNB, BRASÍLIA/DF, 123p. 2002.

CARVALHO, M. E. **Coleta e Disposição de Lixo**, In: Livro Urbano: Três Estudos sobre Coleta e Tratamento. Rio de Janeiro. BNDS, Cadernos FINSOCIAL,. 45-85p. 1997.

CASTANHEIRA, D. ENQUADRAMENTO DOS CORPOS HÍDRICOS SUBTERRÂNEOS DO DISTRITO FEDERAL PARÂMETROS HIDROGEOQUÍMICOS E AMBIENTAIS. BRASÍLIA. EDITORA UnB, 2016

CAVALCANTI, F. R. Centro-Oeste Brasil, 2019. **Lago Paranoá: forma e origens – Bacia hidrográfica do Paranoá.** Disponível em: <<http://doc.brazilia.jor.br/Historia/Lago-Paranoa.shtml>>. Acesso em: 20, outubro de 2019

CAVALCANTI, M. M. Aplicação de métodos geoeletricos no delineamento da pluma de contaminação nos limites do aterro controlado do Jockey Club de Brasília. Brasília: EdUnB, 2013.

CHAURASIA, S. e GUPTA, A. D. **Hand Book of Water, Air and Soil Analysis.** International E - Publication, Indore, 2014.

COLMANETTI, J. P. Comportamentos de Filtros em Sistemas de Drenagem para resíduos sólidos municipais. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA, UnB 2000.

CORREA, S. M. B. B. **Probabilidade e estatística – 2ª ed.** - Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, 2003

COSTA, A. F., FILHO, W. M. **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E GEOFÍSICA DA LICEIRA DE PORTO VELHO (RO).** SÃO PAULO, GEOCIÊNCIAS, v.27 n. 2, 2008. P. 229-236

D-WASTE, Waste Atlas: the world's biggest dumpsites. (2 Ed.) 2014. Disponível em <<http://www.atlas.d-waste.com/Documents/Waste-Atlas-report-2014-webEdition.pdf>>. Acesso em 05 out. 2014, 04:20

DYTZ, R. V. LIXÃO DA ESTRUTURAL UMA PASSAGEM NO TEMPO. Brasília, Editora UnB, 2017

ELIS, V. R. Avaliação da Aplicabilidade de Métodos Elétricos de Prospecção Geofísica no Estudo de Áreas utilizadas para Disposição de Resíduos. 1999.

FAN, H.; SHU, H. YANG, H.; CHEN, W. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. **Science of total environment**, International, n. 361, p. 25-37, 2006.

Food safety and standards authority of India. **Manual of methods of analysis of foods.** Government of India. New Delhi, 2016.

GIORDANO, G; BARBOSA FILHO, O. e CARVALHO, R. J. **Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos**. Série Temática: Tecnologias Ambientais volume 4. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia. Rio de Janeiro, 178p. 2011.

HARRIS, D. C. **Explorando a química analítica**. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2011.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 9ª ed. New York, Freeman and Company, 2016.

HARVEY, D. **Analytical Chemistry 2.0**. Chemistry libretexts, 2008. Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Analytical\\_Chemistry\\_2.0\\_\(Harvey\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey))>. Acesso em 10 mar. 2019

HOEFEL, M. G., CARNEIRO, F. F., SANTOS, L. M. P., GUBER, M. B., AMATE, E. M., SANTOS, W. **CONDIÇÕES DE TRABALHO DE CATADORES DE RECICLÁVEIS DO LIXÃO DO DISTRITO FEDERAL**. Safety, Health and Environment World Congress. Porto, 2013

HUBER, L. Primer for Validation of analytical methods. Agilent Technologies, 2010.

HUBER, L. Validation and qualification in analytical laboratories. 2ª ed, Waldbronn, Informa Health Care, 2007.

INDIA. Central Soil and Materials Research Station. **Standard Analytical Procedures for Water Analysis**. New Delhi, 1999.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) **PESQUISA NACIONAL DE SANEAMENTO BÁSICO – PNSB 2008**. Rio de Janeiro, 2010

International Conference on Harmonisation (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

International Conference on Harmonisation (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology**. Geneva Switzerland. Q2(R1). 2005

KOIDE, S.; BERNARDES, R.S. **Contaminação do Lençol Freático sob a área do Jockey Club**, Distrito Federal. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 11p. 1998.

LIDE, D. R. et al, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 85th ed., CRC Press, Boca Raton, FL (2005).

MAGALHÃES, L. S. **Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica e Estudo de Estabilidade de Tigeciclina em Produto Farmacêutico**. São Paulo: UNESP, 2012. 207 p. Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas. Araraquara- SP. Universidade Estadual Paulista 2012. Disponível em: <<http://www2.fcfar.unesp.br/Home/Pos-graduacao/CienciasFarmaceuticas/Lucelia%20Magalhaes%20da%20Silva%20-%20DO.pdf>>. Acesso em: 28 MAR. 2019.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. V. **Fundamentos de metodologia científica**. 5ª ed, São Paulo, Editora Atlas S.A., 2003.

MATSUNAGA, R. T., **EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO ENSINO DE QUÍMICA CRIANDO TRILHAS EM UMA ESCOLA PÚBLICA DO DF**. BRASÍLIA, Editora UnB, 2006

MISSTEAR, B.; BANKS, D.; CLARK, L. **Water wells and boreholes**. Chippenham: John Wiley & Sons, 2006.

MOR, S.; RAVINDRA, K.; DAHIYA, R. P.; CHANDRA, A. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. **Environmental Monitoring and Assessment**, International, n. 118, p. 435-456, 2006.

MOURA, G. R., SERRANO, A. L. M., GUARNIERI, P. ANALISE SOCIOECONÔMICA DOS CATADORES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS NO DISTRITO FEDERAL. HOLOS, Ano 32, v. 3, 2016. p. 251-273

NOGUEIRA, C. F. A. POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, COLETA SELETIVA E SEUS ATORES – O CASO DO DISTRITO FEDERAL. Revista Brasileira de Direito, nº 101, 2014. p. 106-115

OKUMURA, F., CAVALHEIRO, E. T. G., NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. Quím. Nova vol.27 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2004

OLIVEIRA, L. M. PESQUISA-AÇÃO EM EDUCAÇÃO AMBIENTAL – EMPODERAMENTO DOCENTE PARA PRÁTICAS SUSTENTÁVEIS. Brasília, Editora UnB, 2016

PEDRO, G. F. L. R., SOUZA, G. M. CIDADANIA E AS EXPRESSÕES DA MISÉRIA SOCIAL UM ESTUDO REFERENTE AO PERFIL DOS CATADORES DE MATERIAIS REUTILIZÁVEIS E RECICLÁVEIS EM CEILÂNDIA DF. Outras palavras, v.10, n. 2, 2014

POHLAND, F. G. e HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production form landfill**. USEPA-Office of Research and Development, EPA/600/2-86/073. 1985.

POHLAND, F. G. e HARPER, S.R. Critical review and summary of leachate and gás production form landfill. USEPA-Office of Research and Development, EPA/600/2-86/073. 1985.

PÔRTO, E. C. A DESATIVAÇÃO DO LIXÃO DA ESTRUTURAL, BRASÍLIADF REAÇÕES ENTRE OS RISCOS E OPORTUNIDADES PARA OS CATADORES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS. Planaltina, Editora UnB, 2014.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico. 2ª ed, Novo Hamburgo, Editora Feevale, 2013.

REICHERT, G. A. **Aterro sanitário Projeto, implantação e operação**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, RS, 99p. 1999.

SALGADO, Gustavo Souto Maior. **Análise da situação atual do Lixão da Estrutural**. Assessoria LegislativaCâmara Legislativa do DF, 2016 (Textos para Discussão nº 9).

SANTANA, O.A.; IMAÑA – ENCINAS, J.M. Modelo espacial de contaminação do solo e do lençol freático do Aterro do Jockey Club para o Parque Nacional de Brasília, Brasília-DF. Cartografia Geotécnica e Geoambiental (Conhecimento do Meio Físico) ISBN:85-984506-06-X. 2004.

SANTOS, P.C.V. **Estudos da Contaminação de Água Subterrânea por Percolado de Aterro de Resíduos Sólidos – Caso Jockey Club-Df**. 1996. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF. 1996.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; P ARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering**, McGraw Hill, 1994.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering**, McGraw Hill, 1994

SHAFER, D.; ZHANG, Z. **Introductory Statistics**, Saylor Foundation, 2013 <<https://open.umn.edu/opentextbooks/textbooks/introductory-statistics> > acessado em junho de 2019.

SILVA, C. N. N.; PORTO, M. D. Metodologia científica descomplicada: Pesquisa e prática para iniciantes. Brasília, Editora IFB, 2016.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9ª ed. New York, Cengage Learning, 2013.

Standard Methods for the Examination of water and wastewater, APHA, AWWA and WEF, 21<sup>st</sup> Edition, 2005.

TAGATIBA, A. B., SILVA, D. E. G. **DISCURSOS DA EXCLUSÃO NA GEOGRAFIA DE BRASÍLIA – DF**. Cadernos de linguagem e sociedade, v. 14, 2013. p. 128-146

VASCONCELOS, N. M. S. **Fundamentos de química analítica quantitativa**. Fortaleza, SEAD UECE, 2011. Disponível em <[https://drive.google.com/file/d/1XV6R\\_7OJeqQyo6M4UthwTTcOscF-t\\_n2/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1XV6R_7OJeqQyo6M4UthwTTcOscF-t_n2/view?usp=sharing)>

Vessman J, Selectivity or Specificity? Validation of Analytical Methods from the Perspective of an Analytical Chemist in the Pharmaceutical Industry, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 1996; 14:867–869.

WANG, Q.; MUÑOZ-CARPENA, R.; FOSTER, A.; MIGLIACCIO, K. W. Ground water sampling In: LI, Y.; MIGLIACCIO, K. W. (Org.) **Water quality concepts, sampling and analyses**. Boca Raton: CRC, 2011. Capítulo 6