



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA

FÁTIMA LORENA CARVALHO DE SIQUEIRA

**AVALIAÇÃO DA FERRAMENTA QUALIGRAF PARA A OBTENÇÃO DE BALANÇO
IÔNICO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO**

FORTALEZA

2021

FÁTIMA LORENA CARVALHO DE SIQUEIRA

AVALIAÇÃO DA FERRAMENTA QUALIGRAF PARA A OBTENÇÃO DE BALANÇO
IÔNICO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora pedagógica: Prof.^a Dra. Fátima Miranda Nunes.

Orientadora profissional: Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S63a Siqueira, Fátima Lorena Carvalho de.
Avaliação da ferramenta QualiGraf para a obtenção de balanço iônico em águas para consumo humano /
Fátima Lorena Carvalho de Siqueira. – 2021.
51 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Profa. Dra. Fátima Miranda Nunes.

Coorientação: Profa. Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa.

1. Água. 2. Balanço Iônico. 3. QualiGraf. I. Título.

CDD 540

FÁTIMA LORENA CARVALHO DE SIQUEIRA

AVALIAÇÃO DA FERRAMENTA QUALIGRAF PARA A OBTENÇÃO DE BALANÇO
IÔNICO EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Fátima Miranda Nunes (Orientadora pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa (Orientadora profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Dra. Geísa Vieira Vasconcelos
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Aos meus pais, Alan Duarte e Fátima Araújo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter firme toda a graduação e ajudar a me manter focada nessa etapa.

Aos meus Pais, Alan Duarte de Siqueira e Fátima Araújo de Carvalho Siqueira, por sempre acreditarem em mim e investirem na minha educação. Por serem minha base, meu alicerce, meu tudo e, sobretudo por sempre estarem ao meu lado e serem essenciais para o alcance dos meus objetivos, é para eles todo o meu amor.

A minha madrinha e prima, Beatriz Almeida, por ser sempre um exemplo, por todos os conselhos, disponibilidade e por todo o suporte.

Ao meu padrinho e primo, Pierre Karlos de Carvalho Fernandes, por também ser um exemplo para eu seguir nos meus estudos, pela disponibilidade e pelos apoios.

A minha família como um todo, obrigada por acreditarem em mim.

A minha melhor amiga, Jordanna Dhara de Lima Farias, por me acompanhar em toda a minha jornada dentro da Universidade, desde o dia da matrícula até hoje, além de ter uma parceria muito forte na nossa amizade e ser presente na minha vida, obrigada por tudo.

Aos amigos que cultivei na minha vida, Maurício Viscarra, Fernanda Sales, Ana Vieira, Suyanne Moura, Emerson Rodrigo, Bruna Letícia por estarem próximos principalmente nessa caminhada. Além de tantos outros, que ficaria enorme se citasse aqui, obrigada pela amizade.

Aos amigos que a Universidade me proporcionou conhecer, Ludmilla Virna, Tayná Mendes, Rodrigo Maciel, Maria Luiza, Nivea Moraes, Mayara Pinho, Vitória Lima, Luana Paula obrigada por de alguma forma contribuírem direta ou indiretamente para a minha formação. Ademais eu sou grata pelas risadas, conselhos, conversas e toda a parceria. Além deles, obrigada a todos que passaram pela minha vida acadêmica e puderam acrescentar de alguma maneira.

As minhas orientadoras, Prof.^a Dra. Fátima Miranda Nunes e Dra. Paula Luciana Rodrigues de Sousa, agradeço por toda disponibilidade, paciência, ensinamentos, apoio e dedicação para que eu pudesse concluir essa etapa. E em especial a Prof.^a Fátima, por ser uma excelente docente e me fazer ver Química Orgânica de forma excepcional.

Aos funcionários do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará - NUTEC, em especial a Christiane e Erilândia, pela contribuição, paciência e disponibilidade para o desenvolvimento do presente trabalho. E aos estagiários que deixavam as manhãs mais leves e extrovertidas.

A Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de crescer como profissional, além de ter me proporcionado o contato com professores incríveis que mudaram a minha forma de estudar, de me dedicar e que contribuíram de forma direta e indireta para minha formação, não só como discente, mas para a minha vida pessoal e profissional.

Ao NUTEC pela oportunidade de estágio e por ter cedido o espaço para que esse trabalho fosse possível.

E, por fim, a todos que puderam contribuir na minha caminhada.

“O essencial é invisível aos olhos.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

O acesso à água de qualidade é um direito de todos, decretado por lei, além de ser um bem essencial à vida dos seres humanos e dos demais seres vivos. Para isso, inúmeras análises químicas podem ser feitas para saber a procedência da amostra, se é própria ou não para consumo humano. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo do Balanço Iônico de amostras de água para consumo humano por meio do Software QualiGraf e o uso dos métodos de Logan e Custódio e Llamas. Para isso foram realizados os ensaios de: Cloreto, Sódio, Potássio, Cálcio, Dureza total, Sulfato, Condutividade, Alcalinidade total e Alcalinidade Parcial. Os procedimentos são conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, também comparou-se os resultados obtidos de acordo com PRC nº 05, 09/17 do Ministério da Saúde – MS e com a Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 396, 04/08 do Ministério do Meio Ambiente – MMA. Ademais, usou-se o Diagrama de Piper para classificar as águas agregando mais informações ao trabalho. De acordo com os resultados, dentre as 20 amostras analisadas, 7 não atenderam a nenhum dos métodos adotados, 6 não atenderam a pelo menos um dos dois métodos e 7 satisfizeram os dois métodos. Dessa maneira, as prováveis razões pelas quais algumas amostras não exibem balanço de íons podem estar relacionadas aos estágios de campo (translado da amostra), bem como à falta de análise de qualquer analito em particular que tenha qualquer efeito significativo na solução.

Palavras-chave: Água. Balanço Iônico. QualiGraf.

ABSTRACT

Access to water quality is a right for all, decreed by law, in addition to being an essential asset to the lives of human beings and other living beings. To achieve that, numerous chemical analysis can be done to determine where the sample comes from, whether it is suitable for human consumption or not. Thus, this work studies the Ionic Balance of samples of water for human consumption using the QualiGraf Software and the use of the methods of Logan and Custódio and Llamas. To ensure that, the following tests were conducted: Chloride, Sodium, Potassium, Calcium, Total hardness, Sulfate, Conductivity, Total alkalinity and Partial alkalinity. The procedures are in accordance with the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, the results obtained were also compared in accordance with PRC n° 05, 09/17 of the Ministry of Health and with the National Environment Council n° 396, 04/08 of the Ministry of the Environment. In addition, the Piper's Diagram was used to classify the waters adding more information to the work. According to the results, among the 20 samples analyzed, 7 did not meet any adopted methods, 6 did not meet at least one of the two methods and 7 satisfied both methods. Therefore, the probable reasons why some samples do not show ion balance may be related to the field stages (sample transfer), as well as to the lack of analysis of any particular analyte that has any significant effect on the solution.

Keywords: Water. Ionic balance. QualiGraf.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demandas de uso da água no Brasil, por setor (%) e total sem considerar a evaporação dos reservatórios	17
Figura 2 – Representação do ciclo hidrológico	17
Figura 3 – Ligações de hidrogênio representadas pela molécula da água	20
Figura 4 – Página da web para download do software QualiGraf	21
Figura 5 – Interface inicial do programa	21
Figura 6 – Balanço Iônico de Custódio e Llamas	23
Figura 7 – Balanço Iônico de Logan	23
Figura 8 – Diagrama de Piper	24
Figura 9 – Diagrama de Piper conforme o software QualiGraf	25
Figura 10 – Esquemas de fenômenos que ocorrem na chama	26
Figura 11 – Representação de nebulizador, câmara de mistura e queimador	27
Figura 12 – Quelatos de Ca^{2+} e Mg^{2+}	29
Figura 13 – Exemplo de curva de titulação de amostras de água contendo carbonato, bicarbonato e hidróxido	30
Figura 14 – Representação da migração de íons em solução	32
Figura 15 – a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração	33
Figura 16 – a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração	34
Figura 17 – a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração	35
Figura 18 – a) Pré-titulação, após colocar fenolftaleína e não ficar róseo (alcalinidade parcial zero) (b) Pré-titulação, após colocar a fenolftaleína e ficar róseo (alcalinidade parcial diferente de zero)	36

Figura 19 – a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração	36
Figura 20 – Equipamento utilizado	37
Figura 21 – Sistema para a medição da condutividade utilizado	38
Figura 22 – Entrada de dados do software	38
Figura 23 – Mapas da localidade das coletas das amostras	39
Figura 24 – Resultado da amostra “B”, entre dos dois métodos	41
Figura 25 – Resultado da amostra “C”, dentro de um dos dois métodos	42
Figura 26 – Resultado da amostra “H”, fora dos dois métodos	42
Figura 27 – Diagrama de Piper das amostras	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Escala americana de grau de dureza da água	28
Tabela 2	– Amostras com a informação de águas que são tratadas ou não e sua localização	39
Tabela 3	– Resultados das análises (unidades em mgL^{-1}) e condutividade (unidade em μScm^{-1})	40
Tabela 4	– Resultados do Balanço Iônico (B.I.) do QualiGraf, onde (1) Logan (2) Custódio e Llamas	40
Tabela 5	– Amostras com as classificações segundo Diagrama de Piper	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
APHA	American Public Health Association
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MS	Ministério da Saúde
NUTEC	Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará
OMS	Organização Mundial de Saúde

LISTA DE SÍMBOLOS

Σ	Somatório
%	Porcentagem
μ	Micro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.1	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Água	16
3.1.1	<i>Uso da água no Brasil</i>	16
3.1.2	<i>Ciclo hidrológico</i>	17
3.1.3	<i>Classificação da água</i>	18
3.1.4	<i>Importância da água</i>	18
3.1.5	<i>Qualidade da água</i>	18
3.1.6	<i>Propriedades químicas da água</i>	19
3.2	Software <i>QualiGraf</i>	20
3.2.1	<i>Layout inicial</i>	21
3.2.2	<i>Importância e uso</i>	22
3.2.3	<i>Balanco Iônico dentro do QualiGraf</i>	22
3.3	Balanco Iônico	22
3.3.1	<i>Conceituação</i>	22
3.3.2	<i>Diagrama de Piper</i>	24
3.4	Análises físico-químicas	25
3.4.1	<i>Determinação de Cloreto (Cl⁻)</i>	25
3.4.2	<i>Determinação de Sódio (Na⁺) e Potássio (K⁺)</i>	26
3.4.3	<i>Determinação da Dureza de Cálcio (Ca²⁺)</i>	28
3.4.4	<i>Determinação da Dureza Total</i>	28
3.4.5	<i>Determinação de Alcalinidade Total</i>	29
3.4.6	<i>Determinação de Sulfato (SO₄²⁻)</i>	31
3.4.7	<i>Condutividade</i>	31
4	METODOLOGIA	33
4.1	Realização das análises físico-química	33
4.1.1	<i>Determinação de Cloreto (Cl⁻)</i>	33
4.1.2	<i>Determinação de Sódio (Na⁺) e Potássio (K⁺)</i>	34

4.1.3	<i>Determinação da Dureza de Cálcio (Ca²⁺)</i>	34
4.1.4	<i>Determinação da Dureza Total</i>	34
4.1.5	<i>Determinação de Alcalinidade Total</i>	35
4.1.6	<i>Determinação de Sulfato (SO₄²⁻)</i>	36
4.1.7	<i>Determinação da Condutividade</i>	37
4.2	Software <i>QualiGraf</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que a água é um recurso natural extremamente necessário, sobretudo para a sobrevivência dos seres humanos e dos demais seres vivos. Desse modo, é fácil imaginar que por usá-la para diversos fins é importante ter o conhecimento se a água é própria ou não para ser consumida.

Segundo a Organização Mundial de Saúde – OMS, cerca de 80% das doenças causadas no mundo são provenientes da ingestão de água imprópria para o consumo. Portanto, saber se a água está poluída ou contaminada é de extrema importância, pois para água ser considerada própria para o consumo humano, deve ser incolor, inodora e insípida, além de não possuir substâncias tóxicas nem micro-organismos patogênicos.

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Águas – ANA e Saneamento básico, tem-se que a cada segundo são utilizados, em média, 2 milhões e 83 mil litros de água (ou 2.083 metros cúbicos por segundo). E segundo um estudo realizado pela própria ANA, o consumo tende a subir em 24% até o ano de 2030.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo avaliar um parâmetro importante em relação a composição hidroquímica da água, que é o balanço iônico, ele determina um erro com base nas proporções de determinados cátions e ânions que são expressos em mg L^{-1} .

O Balanço Iônico é baseado no Erro Prático (Ep), onde esse cálculo pode se dar de duas maneiras, uma levando em consideração a Condutividade Elétrica (C.E.) e a outra com a somatória dos íons (MELO, 2014). Portanto, é válido ressaltar que o Balanço Iônico tem como objetivo encontrar um baixo erro, de no máximo 10% (LOGAN, 1965 apud MELO, 2014).

A análise do balanço iônico foi realizada com o software QualiGraf, a fim de analisar as amostras e saber a sua procedência. O QualiGraf é um programa, que teve o seu desenvolvimento no ano de 2001 para ferramenta de uso interno no Departamento de Recursos Hídricos da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME.

O software visa auxiliar principalmente na parte gráfica das análises mais comuns de qualidade de amostras d'água. Portanto, esse trabalho, tem o objetivo de usar e estudar o software “QualiGraf” com ênfase na utilização de uma das suas funções, o Balanço Iônico, a fim de obter resultados por meio dos parâmetros físico-químicos de amostras de águas utilizadas para consumo humano e comparar com as portarias do MS e CONAMA.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o software “QualiGraf” para a obtenção do Balanço Iônico de águas utilizadas para consumo humano.

2.2 Objetivos específicos

Realizar análises físico-químicas em amostras de águas com ensaios de: Cloreto, Sódio, Potássio, Cálcio, Dureza total, Sulfato, Condutividade, Alcalinidade parcial e Alcalinidade total;

Obtenção do Balanço Iônico e correlacionar com os parâmetros físico-químicos;

Comparar os resultados obtidos a Portaria de Consolidação nº 05 de 28 de setembro de 2017, com a legislação vigente do MS;

Comparar os resultados obtidos com a Resolução do CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008 do MMA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água

Como é de conhecimento geral, grande parte do planeta é constituída de água, que conhecemos como hidrosfera. Como cita Marengo (2008), o planeta Terra tem dois terços de sua superfície ocupados por água, sendo aproximadamente 360 milhões de km² de um total de 510 milhões, porém 98% da água disponível no planeta são salgadas. Além disso, a água não só está presente na composição da Terra, como também compõe grande parte do corpo humano, sendo assim um recurso natural essencial para a existência de vida.

Os cursos d'água tiveram importante papel na formação das primeiras civilizações. Por exemplo, os rios serviam para transportar mercadorias e pessoas e, junto com os lagos, eram cruciais para a sobrevivência de diferentes povos, fornecendo água potável, proporcionando a pesca e promovendo a agricultura. Além disso, milhares de anos atrás, as civilizações egípcia e mesopotâmica usaram os rios Nilo, Tigres e Eufrates para abastecimento e produção de alimentos, respectivamente, e para desenvolver tecnologia de armazenamento de água por meio da construção de barragens, represas e diques (VERIATO et al, 2015).

3.1.1 Uso da água no Brasil

O uso da água é de grande importância em diversos seguimentos da economia destacando-se na irrigação, abastecimento de indústrias, geração de energia, mineração, aquicultura, turismo e lazer. Na Figura 1 estão representados os consumos de água em cada seguimento econômico citado, o que tem influência direta nas condições naturais das águas superficiais e subterrâneas.

Figura 1 - Demandas de uso da água no Brasil, por setor (%) e total sem considerar a evaporação dos reservatórios.

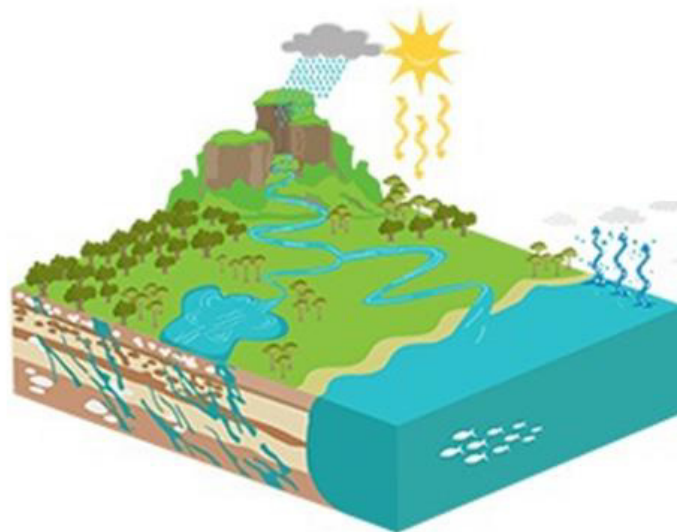


Fonte: <https://www.ana.gov.br/noticias/estudo-da-ana-aponta-perspectiva-de-aumento-do-uso-de-agua-no-brasil-ate-2030>, acesso em 1 de março.

3.1.2 Ciclo hidrológico

Os ciclos biogeoquímicos (Figura 2) são muito importantes, sobretudo para a autorregulação da biosfera com uma constante mudança de matéria e energia entre os três grandes reservatórios que podemos adotar: hidrosfera, atmosfera e litosfera, com o intuito de manter uma troca equilibrada entre o meio físico e biológico. Logo, entre esses ciclos há sempre um compartimento maior que os demais, para funcionar como reservatório de nutrientes, garantindo assim um escoamento lento e regularizado (ROCHA, 2009).

Figura 2 – Representação do ciclo hidrológico



Fonte: <https://www.sydneywater.com.au/sw/education/drinking-water/natural-water-cycle/index.htm> adaptado pela Autora, 2021.

Portanto, além dessa regulamentação lenta, regularizada e natural, pode-se citar que as intervenções humanas nas fases do ciclo hidrológico, com ou sem intenção, provocam algumas alterações nesse ciclo, por exemplo, a ocorrência de vapor atmosférico pode ser alterada pela presença de reservatórios, pela modificação da cobertura vegetal, causada pelo desmatamento, e também por alterações climáticas causadas por gases estufa. Essas alterações podem gerar mudanças regime de precipitações, afetando, portanto, a disponibilidade de água (SILVA, 2012).

3.1.3 Classificação das águas

Segundo a Resolução CONAMA, nº 357 de 17 de Março de 2005, em seu artigo 2º, para classificação de águas, no território nacional, são adotadas as seguintes definições: águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰, águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰ e águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

3.1.4 Importância da água

A água é um bem essencial à vida dos seres vivos. Para saber a importância desta substância, deve-se entender que a composição da matéria orgânica do ser humano contém cerca de 60% a 75% de água. Logo, uma grande quantidade dela é necessária para a execução de processos básicos, como o transporte de nutrientes para as células. Além da água ser importante em processos fisiológicos, como a regulamentação da temperatura, ela é a base de várias reações químicas que ocorrem no corpo.

Além disso, a água desempenha ou pode desempenhar um papel de proteção em organismos vivos, como por exemplo, a presença de água no líquido articular e no líquido amniótico para proteger o feto durante o desenvolvimento. Também desempenha um papel importante em várias fases do processo digestivo e na eliminação de substâncias, já que na urina contém substâncias tóxicas ou excessivas no corpo humano.

3.1.5 Qualidade da água

A qualidade da água está intimamente ligada à saúde de um país. Água saudável e limpa, ou seja, água que não contém micro-organismos patogênicos ou poluentes em um nível que tenha um impacto negativo na saúde dos consumidores, pode ser considerada de alta qualidade.

Em vista disso, assegurar que a água de alta qualidade possa atender às necessidades econômicas e sociais das pessoas é de extrema importância. Portanto, o monitoramento da

qualidade da água é essencial para garantir o controle ambiental dos mananciais. Em relação à qualidade da água, isso depende das condições geológicas e do relevo da bacia, da cobertura vegetal, do comportamento dos ecossistemas terrestres e de água doce e do comportamento humano. Sobre o último ponto, a interferência humana se dá das seguintes formas: com a liberação de carga no sistema hídrico, com a alteração do uso da terra rural e urbana e com as alterações no sistema fluvial. Para monitorar a qualidade da água, são utilizados indicadores físicos, químicos e biológicos (SIQUEIRA, 2016).

3.1.6 Propriedades químicas da água

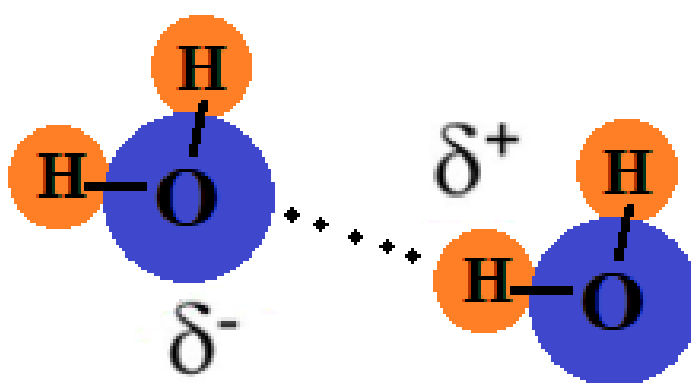
A água pura é insípida, inodora e incolor e é considerada quimicamente neutra a 25 °C. Além disso, a água pode existir em três estados (sólido, líquido e gasoso), e seu ponto de fusão é 0 °C e seu ponto de ebulição é 100 °C (ao nível do mar). Ademais, a densidade da água é de 1 g cm⁻¹.

A água é chamada de "solvente universal" porque dissolve mais substâncias do que qualquer outro líquido, isso acontece porque a água é um solvente polar que pode dissolver íons orgânicos inorgânicos e compostos polares, sais, ácidos e até mesmo algumas substâncias de baixa polaridade, podendo formar interações específicas com eles (substâncias sólidas, líquidas ou gasosas). Não dissolve substâncias apolares como enxofre, iodo e a maioria das substâncias orgânicas (clorofórmio, borracha, gasolina, etc.). O alto poder de ionização e dissociação iônica é atribuído à alta polarização das moléculas de água (devido à estrutura molecular, formação de ligações de hidrogênio e alta constante dielétrica), como observado na Figura 3. Uma das razões pelas quais a água dissolve substâncias iônicas é sua capacidade de estabilizar os íons na solução e separar os íons uns dos outros. Isso se deve principalmente à alta constante dielétrica da água. A constante dielétrica de uma substância é uma medida de polarizabilidade molecular, ou seja, a capacidade de uma molécula de se orientar para "neutralizar" uma determinada carga próxima. Portanto, é a força entre duas partículas carregadas se estiverem em um meio com uma constante dielétrica alta (BÉCKER, 2017).

A água tem um alto calor específico, absorvendo muito calor antes de começar a aquecer. O alto índice de calor específico da água também ajuda a regular as mudanças da temperatura do ar, o que justifica uma mudança gradual de temperatura, além da mudança entre as estações do ano. A tensão superficial da água é muito alta. Em outras palavras, a água é pegajosa e elástica e tende a se aglomerar na forma de gotículas em vez de se espalhar no filme. A tensão superficial é responsável pela ação capilar, que permite que a água passe pelas raízes das plantas e pelos pequenos vasos sanguíneos do corpo humano.

Por fim, é válido salientar que as interações intermoleculares da água são as ligações de hidrogênio, e dessa maneira as moléculas de água têm alta coesão, grande capacidade de manter a ligação e podem evitar a separação. E em uma breve explicação sobre as ligações de hidrogênio, elas são o tipo de força intermolecular mais intenso, que ocorre entre dipolos permanentes das moléculas, em que o polo positivo é sempre o hidrogênio e o polo negativo pode ser o flúor, o oxigênio ou o nitrogênio, já que são elementos são bastante eletronegativos, portanto atraem mais fortemente os elétrons (BÉCKER, 2017).

Figura 3 – Ligações de hidrogênio representadas pela molécula da água



Fonte: A autora, 2021.

3.2 Software *QualiGraf*

O programa QualiGraf foi desenvolvido pelo Ms. Gilberto Möbus que possui graduação em Geologia pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (1983) e mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1987). Nos dias atuais, é pesquisador da FUNCEME.

O software foi desenvolvido em 2001 como ferramenta de uso interno no Departamento de Recursos Hídricos da FUNCEME, e no ano de 2002 ficou à disposição do público por meio do site da instituição, sendo um recurso de distribuição livre (gratuito) e disponível para download, exemplificado na Figura 4. O programa é uma ferramenta para auxiliar na parte gráfica das análises mais usuais de qualidade de amostras de água.

Figura 4 – Página da web para download do software QualiGraf



Fonte: Site da FUNCEME, 2021.

3.2.1 Layout inicial

Logo que o aplicativo é instalado, temos uma interface inicial simples e prática de ser utilizada, como consta na Figura 5. Há muitos componentes, podemos citar: o balanço iônico, classificação das águas pelos sólidos totais, Índice de Qualidade de Água – IQA, classificação das águas para fins de irrigação (SAR/USSL), além dos diagramas de Piper, Durov, Stiff, radiais, Schoeller – Berkaloff, análise de correlação entre os elementos e estatísticas básicas.

Figura 5 – Interface inicial do programa



Fonte: Software QualiGraf, 2021.

3.2.2 Importância e uso

Dessa forma, o uso do software tem o intuito de automatizar, facilitar e otimizar o tempo que se tem para analisar as amostras, sobretudo de água. É importante salientar que, ao final de todas as informações colocadas na plataforma, ela gera um gráfico com todas as especificações, entretanto o presente trabalho tem como foco o balanço iônico.

É interessante informar que, no próprio site da instituição FUNCEME consta alguns trabalhos que para o seu desenvolvimento os autores fizeram uso do QualiGraf, destacando assim a importância dentro do meio da análise de águas.

3.2.3 Balanço Iônico dentro do QualiGraf

Para ter uma análise hidroquímica completa, a concentração total, expressa em meq/L, de íons positivos (cátions), deve ser aproximada (ou o mais próximo possível) da concentração de íons negativos (ânions) e é isso que representa o Balanço Iônico, o equilíbrio entre esses íons.

Quando há um desvio percentual desta igualdade, ele é determinado pelo coeficiente de erro da análise. Assim, o QualiGraf realiza o cálculo do erro prático (Ep%) por duas técnicas, uma considerando os valores da Condutividade Elétrica (CE) da água, e já na outra leva em consideração os valores dos somatórios dos cátions e ânions (FUNCEME, 2015).

É válido salientar que, no programa, apresenta-se graficamente a distribuição dos elementos em cada amostra. Além disso, também permite alterar os coeficientes de conversão das concentrações (mg/L para meq/L), já que há análises que expressam elementos de forma diferente da usual.

3.3 Balanço iônico

3.3.1 Conceituação

A avaliação hidroquímica das águas subterrâneas envolve vários outros aspectos, como o uso de diferentes gráficos e técnicas estatísticas, por meio de íons dominantes, além de estabelecer a classificação das águas. Assim, para o presente trabalho é fundamental que se disponha das concentrações dos ânions e cátions principais para a obtenção do Balanço Iônico que é o foco do presente estudo.

Dessa maneira, com o conhecimento dos íons dominantes em águas subterrâneas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e Cl^-), eles são necessários para o Balanço Iônico, bem como para a obtenção dos Diagramas de Piper. A aplicação do cálculo do balanço iônico auxilia na identificação de possíveis erros analíticos, além de também permitir a identificação de algum

ion não analisado, mas presente em grandes quantidades na amostra. Este cálculo está baseado no princípio de que a concentração dos íons positivos deve ser aproximada da concentração dos íons negativos (FEITOSA, 2009 apud SÃO PAULO, 2016).

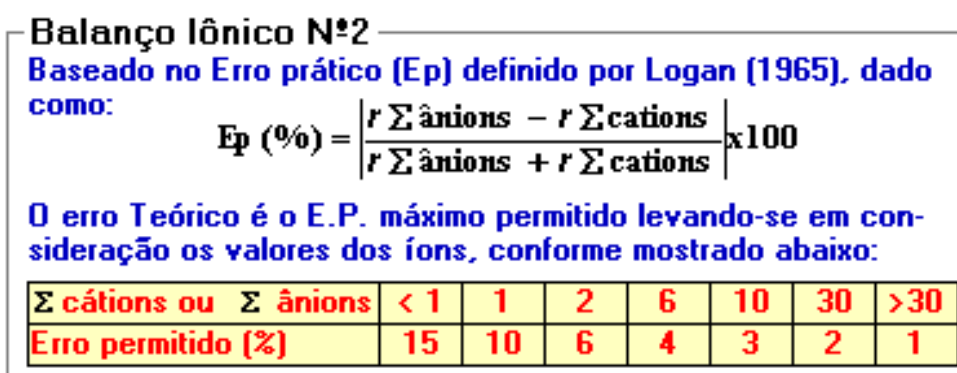
Assim, o desvio percentual dessa proximidade foi determinado pelo Erro prático (Ep) de dois diferentes métodos. O primeiro de Custódio e Llamas (1983) que considera a condutividade elétrica como referência e o segundo o de Logan (1965) que considera os valores dos íons (ânions ou cátions) (MATTOS, 2017), representados respectivamente nas Figuras 6 e 7, que são os métodos utilizados pelo QualiGraf.

Figura 6 – Balanço Iônico de Custódio e Llamas



Fonte: Software QualiGraf, 2021.

Figura 7 - Balanço Iônico de Logan



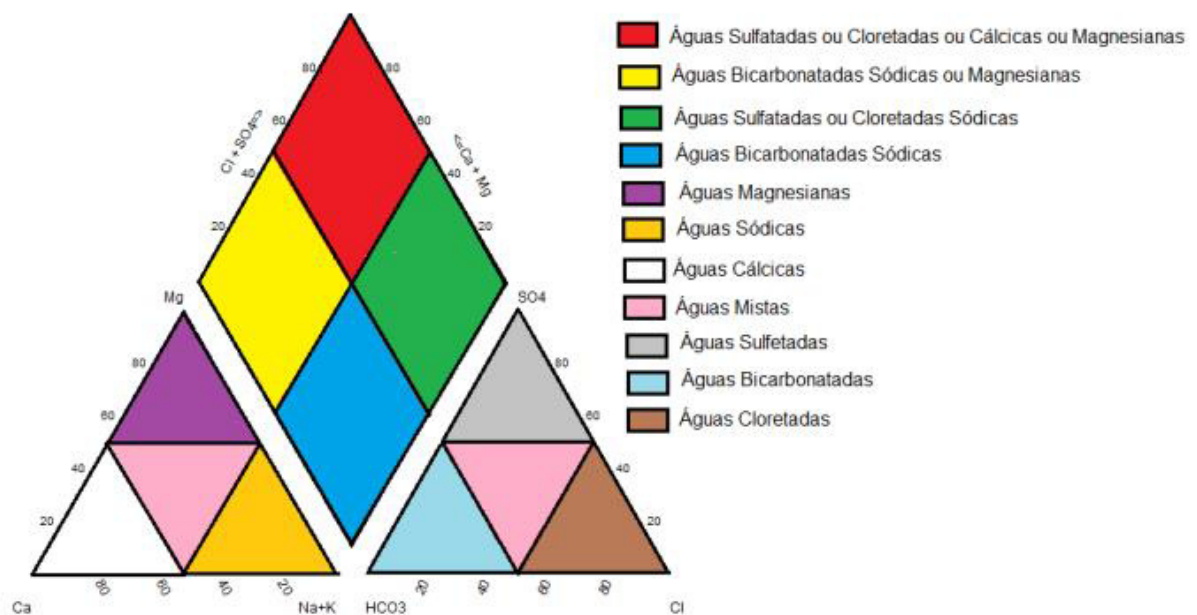
Fonte: Software QualiGraf, 2021.

Dessa forma, sobre a porcentagem permitida de erro tem-se: se o erro não ultrapassar 10%, é considerada a medição laboratorial correta, tendo assim a amostra dentro dos padrões aceitáveis. Entretanto, se o conteúdo ultrapassar 10%, pode ser devido a erros de coleta, erros de análise ou não considerando ânions e cátions (geralmente aparecendo nas menores concentrações) (ANDRÈS, 2017).

3.3.2 Diagrama de Piper

Os diagramas de Piper são normalmente usados para classificar e comparar diferentes grupos de água com base em íons dominantes, divididos em cloretada, sódica, carbonatada, magnésiana e outras, conforme mostrado na Figura 8. Assim, o QualiGraf irá gerar um gráfico de Piper e exibir a classificação da amostra de acordo com o padrão, como consta na Figura 9. Dessa maneira, a representação gráfica pode mostrar possíveis relações entre íons da mesma amostra ou destacar mudanças temporais ou espaciais existentes. A água é classificada em ânions ou cátions, e sua concentração é expressa em meq / L, que ultrapassa 50% da soma de cada um, caso não ultrapassarem esse valor, a água é nomeada de acordo com os dois humores ou cátions mais abundantes (DA SILVA JÚNIOR, 2013).

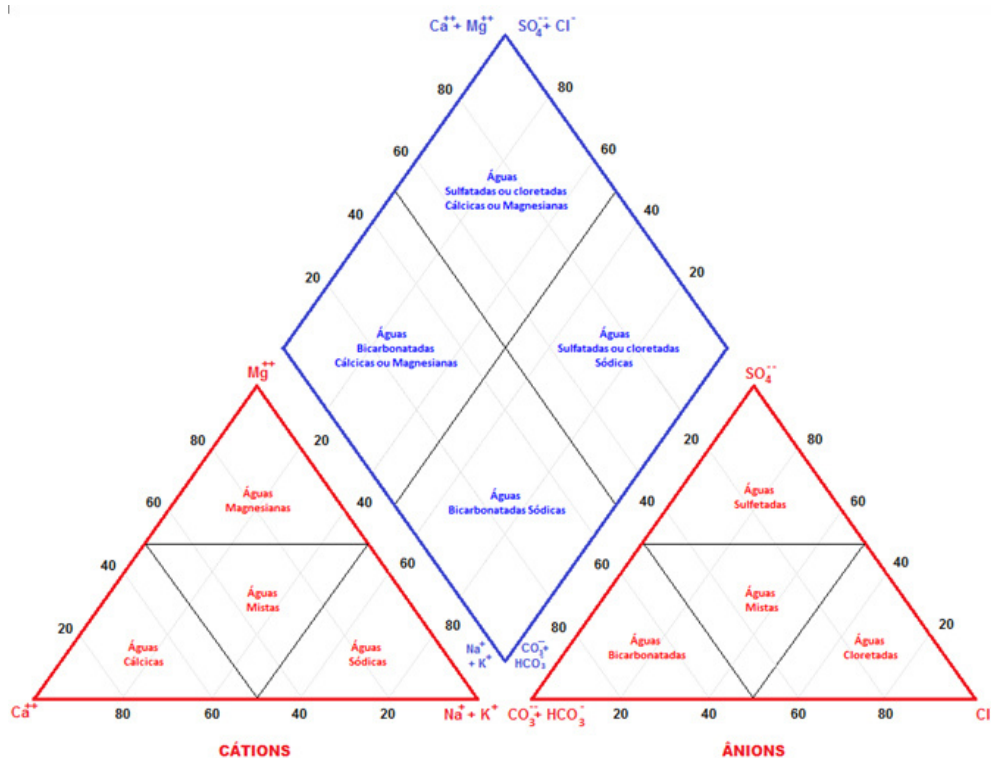
Figura 8 – Diagrama de Piper



Fonte: DA SILVA JÚNIOR, 2013.

O diagrama de Piper combina três campos distintos para ser feita a plotagem, sendo dois campos triangulares, um inferior esquerdo e um inferior direito, com leitura da escala percentual em 50%, além de campo intermediário em forma de diamante, em que esse campo central é usado para mostrar o caráter químico geral da água por uma plotagem de terceiro ponto único, que está na interseção dos raios projetados a partir das plotagens de cátions e ânions. Portanto, essas três plotagens trilineares mostrarão o caráter químico essencial de uma água de acordo com a concentração relativa de seus constituintes, mas não de acordo com o absoluto concentrações (PIPER, 1944).

Figura 9 – Diagrama de Piper conforme o software QualiGraf



Fonte: Software QualiGraf, 2021.

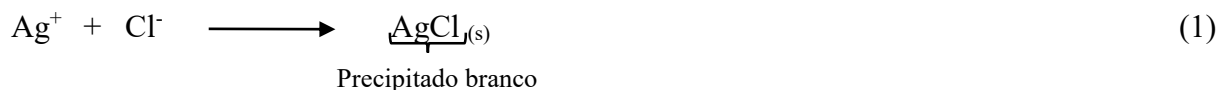
3.4 As análises físico-químicas

3.4.1 Determinação de Cloreto (Cl⁻)

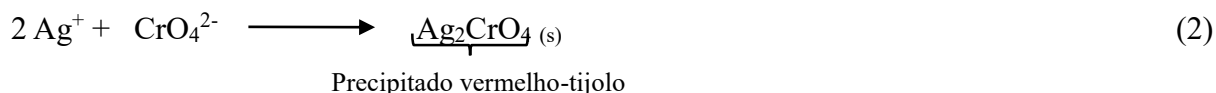
O cloro, na forma de íon cloreto (Cl⁻), é um dos mais presentes e um dos principais ânions inorgânicos em águas naturais e residuais. Em água potável, o sabor produzido pelo íon Cl⁻ varia em função da sua concentração. Segundo a resolução CONAMA n° 396, em concentrações padrões o íon cloreto não causa nenhum efeito ruim ao ser humano (MACIEL, 2019). É válido ressaltar que, quando se tem concentrações maiores que 250 ppm, isso confere um salgado à água. Logo, a concentração de íons cloreto em estações de abastecimento de água é limitada a 250 mg/L (BECKER, 2017).

O método utilizado no presente trabalho foi o método de Mohr, que serve para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag₂CrO₄) na região do ponto de equivalência. Para determinar o cloreto na amostra, adiciona-se um excesso de solução padrão de nitrato de prata (AgNO₃) usando como indicador cromato de potássio (K₂CrO₄), formando um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag₂CrO₄) na região do ponto de equivalência (SKOOG, 2013).

A reação 1 mostra a reação química do Cl^- e AgNO_3 :



A reação 2 mostra a reação química do AgNO_3 com o indicador K_2CrO_4 :

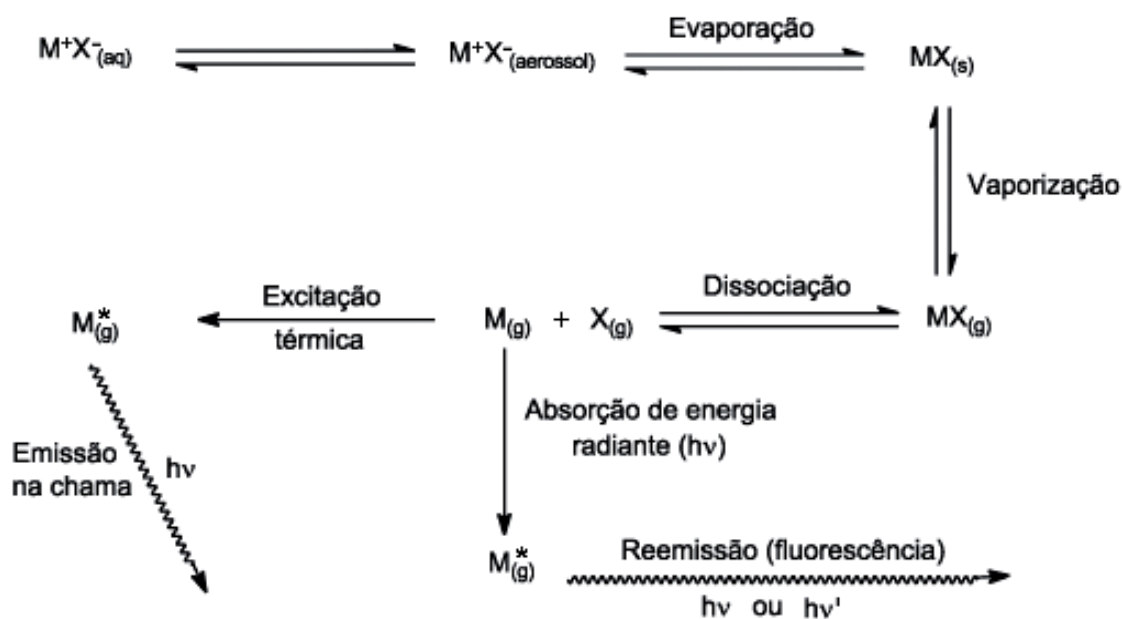


3.4.2 Determinação de Sódio (Na^+) e Potássio (K^+)

Para a determinação dos cátions desses metais, pode-se usar a espectrometria de emissão em chama FES (do inglês Flame Emission Spectrometry), também conhecida como fotometria de chama, ela é uma das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica mais simples.

Essa técnica funciona da seguinte maneira: uma amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. É válido lembrar que os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos (OKUMURA, 2004).

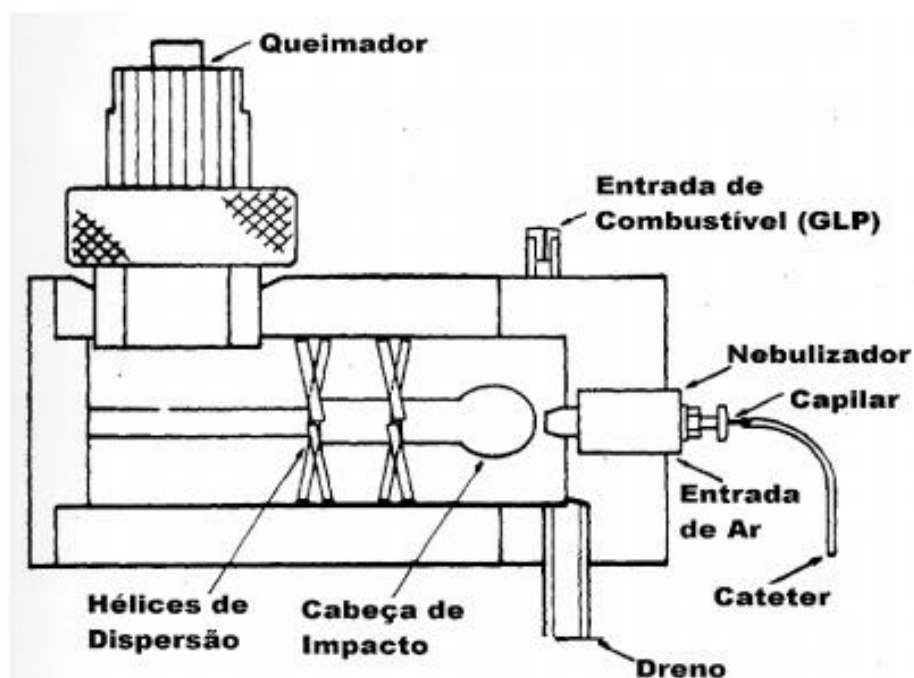
Figura 10 – Esquema de fenômenos que ocorrem na chama



Fonte: OKUMURA, 2004.

Assim, ressalta-se que esses elementos emitem radiação eletromagnética na região do visível em uma chama ar-gás combustível GLP e operam na temperatura de 1700 a 1900°C. Sendo assim, é uma energia suficiente para excitar Lítio, Sódio, Potássio e Cálcio, em que respectivamente, a primeira energia de ativação é 520, 497, 419 e 590 kJ mol⁻¹ e os valores de energia de excitação são 173, 203, 154 e 280 kJ mol⁻¹ (CALAND, 2011).

Figura 11 – Representação de nebulizador, câmara de mistura e queimador



Fonte: REAL JUNIOR, 1997.

Dessa maneira, sabe-se que existem vários tipos de sistemas de atomização, porém considerando como base o apresentado na Figura 11, temos como partes principais: nebulizador, câmara de mistura e queimador. Portanto, o gás combustível é introduzido no sistema de atomização pelo cateter e misturado com o ar comprimido que carrega consigo, em forma de aerossol, a solução - amostra a ser analisada. Antes de entrar no queimador, o gás combustível (GLP) e oxidante (ar) são misturados na câmara de mistura. Salienta-se que o bom funcionamento do sistema de atomização garantirá resultados precisos das análises, assim, antes de acender a chama, é necessário verificar se a água deionizada que está sendo aspirada pelo cateter já está pingando no recipiente do dreno. Enquanto isto não acontece, é inútil tentar acender a chama, pois parte do gás sairá pelo dreno, logo, não haverá concentração de gás suficiente no queimador para haver ignição da chama (REAL JUNIOR, 1997).

3.4.3 Determinação da Dureza de Cálcio (Ca^{2+})

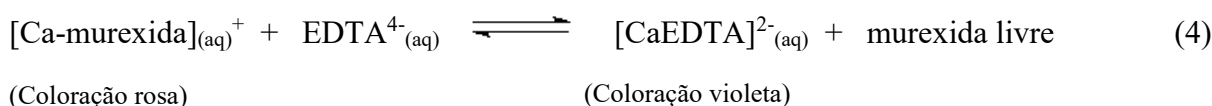
O método utilizado para a determinação do Ca^{2+} foi realizada através de volumetria de complexação, usando solução padrão de EDTA como reagente complexante em condições alcalinas (pH 12 – 13). Nessa faixa de pH, o magnésio é precipitado como hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ evitando, dessa forma, que o íon Mg^{2+} complexa com EDTA ou com o indicador (MACIEL, 2019).

A reação abaixo, mostra a reação da precipitação do hidróxido de magnésio:



Com o magnésio precipitado, o indicador combinará somente com o íon cálcio e com o EDTA.

A seguir temos a reação da titulação Ca^{2+} – Murexida com o EDTA.



É válido salientar que o ponto final da titulação é quando se observa a mudança de coloração da rósea para violeta, indicando que o Ca^{2+} abandona o indicador murexida e complexa com EDTA.

3.4.4 Determinação da Dureza Total

A dureza total determina a capacidade da água de precipitar o sabão, ou seja, em águas com sabão eles se transformam em complexos insolúveis, sem produzir sabão até que o tratamento seja concluído. É causada principalmente pelos íons cálcio e magnésio, além de outros cátions como ferro, manganês, estrôncio, zinco, alumínio e hidrogênio relacionados aos ânions carbonato e sulfato, principalmente além de outros ânions como nitrato, silicato, cloreto, mas aqueles para eles são geralmente em pequenas quantidades e consistentemente complexados nos componentes orgânicos (BECKER, 2017). A dureza da água pode ser classificada de acordo com a tabela 1:

Tabela 1 - Escala americana de grau de dureza da água

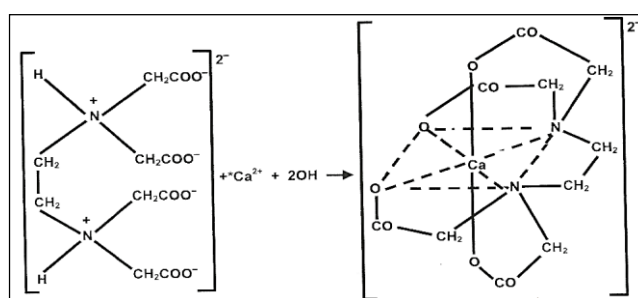
mg de $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	Grau de dureza
0-75	Branda ou mole
75 -150	Moderada
150 – 300	Dura
Acima de 300	Muito dura

Fonte: Becker, (2017, p. 51)

Assim como na determinação do Ca^{2+} , o método para determinar a dureza total também foi realizado através de volumetria de complexação, usando solução padrão de EDTA como reagente complexante. Ácido etilenodiaminotetracético (abreviatura de EDTA) e seus sais de sódio forma um complexo solúvel quelado quando adicionado a uma solução de certos cátions metálicos.

Dessa maneira, caso uma pequena quantidade de um corante como negro de eriocromo T é adicionada a uma solução aquosa contendo íons cálcio e magnésio em um pH de $10,0 \pm 0,1$, a solução torna-se violeta. Se EDTA é adicionado como um titulante, o cálcio e o magnésio serão complexados, e quando todos os magnésio e cálcio foram complexados, a solução muda de vermelho vinho para azul, marcando o ponto final da titulação. O íon magnésio deve estar presente para produzir um ponto final satisfatório. Na Figura 12, tem-se a representação de uma das reações que ocorre nessa determinação.

Figura 12 – Quelatos de Ca^{2+} e Mg^{2+}



Fonte: Pohling (2009) apud Maciel (2019).

3.4.5 Determinação de Alcalinidade Total

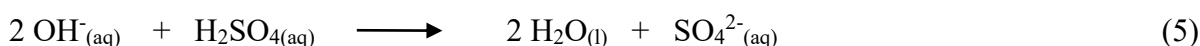
Inicialmente, pode-se dizer que a alcalinidade de uma solução pode ser definida como sua capacidade de neutralizar ácidos. Muitos materiais podem contribuir para a alcalinidade de uma água, entretanto a maior parte da alcalinidade em águas é causada por três classes principais de materiais que podem ser classificados em ordem de associação com altos valores de pH da seguinte forma: (1) hidróxido – OH^- , (2) carbonato – CO_3^{2-} e (3) bicarbonato – HCO_3^- . A alcalinidade das águas é devida principalmente aos sais de ácidos fracos e bases fortes, e tais substâncias agem como tampões para resistir a uma queda no pH resultante da adição de ácido. Dessa maneira, a alcalinidade é, portanto, uma medida da capacidade tampão e, neste sentido, é usada em grande parte na prática de tratamento de águas residuais (SAWYER, 1978).

A alcalinidade é determinada através da técnica de volumetria de neutralização. Em que, na titulação de neutralização ácido/base, pode-se empregar H_2SO_4 $0,01 \text{ molL}^{-1}$ ou HCl

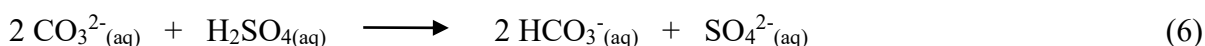
0,02 mol.L⁻¹, na presença de indicador apropriado, como a fenolftaleína e o alaranjado de metila (metilorange), cujos pontos de viragem correspondem aos valores de pH de 8,3 e 4,4, respectivamente. A alcalinidade medida utilizando-se como indicador a fenolftaleína é denominada alcalinidade parcial. É válido salientar que ocorrendo a formação de uma coloração rosa, depois da adição de fenolftaleína, temos teste positivo para alcalinidade de hidróxido e carbonato, enquanto a alcalinidade utilizando-se como indicador o metilorange é denominada alcalinidade total (MACIEL, 2019). Na Figura 13 observa-se as curvas de determinação que ocorre nessa determinação.

A alcalinidade total representa o teor de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos da amostra, expressa em mg/L de CaCO₃. Uma água que possui alta alcalinidade apresenta valores acima de 2000 mg/L de CaCO₃, uma água que possui baixa alcalinidade apresenta valores abaixo de 20 mg/L.

a) Alcalinidade de hidróxido



b) Alcalinidade de carbonato



c) Alcalinidade de bicarbonato

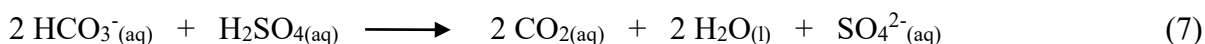
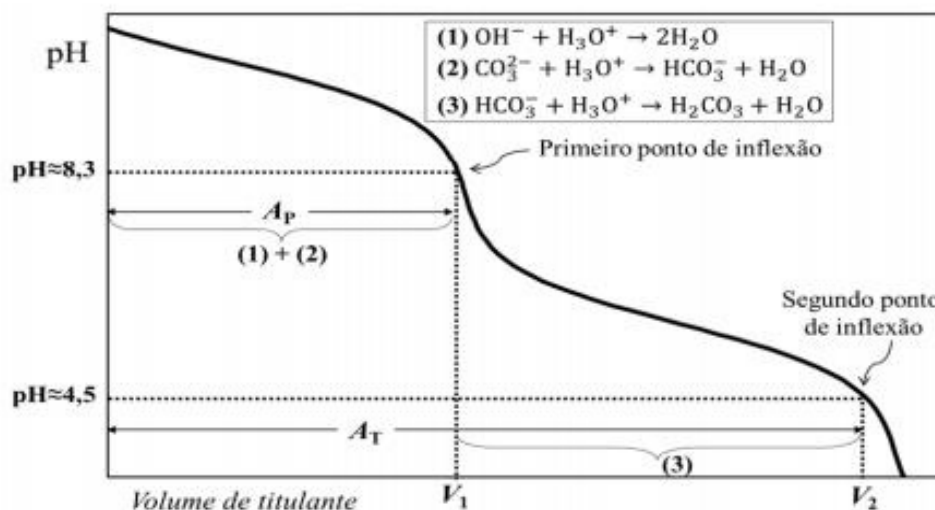


Figura 13 – Exemplo de curva de titulação de amostras de água contendo carbonato, bicarbonato e hidróxido. Os volumes V1 e V2 correspondem aos volumes de ácido consumidos até o primeiro ponto de equivalência (pH ≈ 8,3) e até o ponto final de titulação (pH ≈ 4,5), respectivamente.



3.4.6 Determinação de Sulfato (SO_4^{2-})

O sulfato é um ânion abundante naturalmente, ocorrendo pela dissolução de rochas, oxidação de sulfetos. As fontes de sulfato em águas superficiais são esgotos domésticos e efluentes das indústrias (BECKER, 2010).

O método espectrofotométrico foi utilizado para as análises dos parâmetros dos íons sulfato. O íon sulfato é precipitado em meio ácido com cloreto de bário formando uma suspensão de cristais de sulfato de bário, de tamanho uniforme. Nas análises realizadas, o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro marca Thermo Scientific, modelo Orion Aquamate 8000. É válido ressaltar que foram construídas curvas de calibração de soluções padrões de concentrações conhecidas de cada parâmetro, versus a leitura da absorbância para o cálculo da concentração através da regressão linear, para obter a equação da reta, construída pelo próprio equipamento, que também, já mostra o valor da concentração diretamente no visor (RODRIGUES, 2019).

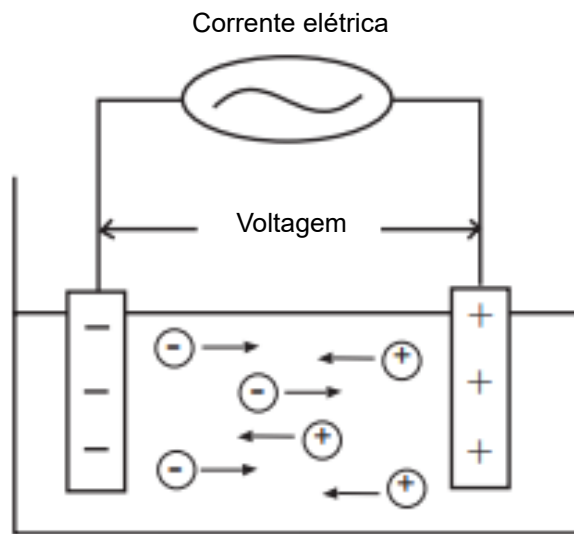
3.4.7 Condutividade

A condutividade de uma solução é o resultado do movimento de todos os íons em solução sob a influência de um campo elétrico (BRETT, 1993). A condutividade está relacionada com o teor de sais dissolvidos, ou seja, com os íons presentes na solução.

Além disso, a condutividade elétrica é dependente da temperatura de tal forma que, se essa aumenta, a resistência da solução à passagem de corrente diminui, resultando em acréscimo na condutividade. Para fins de padronização, ao fazer referência sobre a condutividade elétrica de uma solução, deve-se sempre reportar à temperatura de 25 °C (STEIDLE NETO, 2005). Salienta-se que além da temperatura, parâmetros como concentração e mobilidade de íons influenciam nesse resultado. Já sobre as unidades utilizadas, a condutividade pode ser expressa em unidades diferentes, principalmente expressa em seus múltiplos. No Sistema Internacional de Unidades (S.I.) é relatado como Siemens por metro Sm^{-1} . No entanto, ao medir amostras de água, é melhor usar micro-Siemens ($\mu S cm^{-1}$) ou mili-Siemens por centímetro ($mS cm^{-1}$).

A condutividade pode ser medida aplicando uma corrente elétrica alternada a dois eletrodos imersos em uma solução e medindo a tensão resultante. Durante este processo, os cátions migram para o eletrodo negativo, os ânions para o eletrodo positivo e a solução atua como um condutor elétrico (RADIOMETER ANALYTICAL, 2004), como representado na Figura 14.

Figura 14 – Representação da migração de íons em solução



Fonte: Radiometer Analytical adaptado pela autora, 2004.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

Foram coletadas vinte amostras de águas subterrâneas de poços provenientes de 7 bairros da capital do Estado do Ceará, 6 municípios do Estado do Ceará e 2 municípios do Estado do Rio Grande do Norte, as quais foram coletadas no segundo semestre de 2020 e primeiro semestre do ano de 2021. As amostras foram codificadas de A até T, seguindo a ordem alfabética.

As coletas seguiram os procedimentos descritos no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011).

Assim, todas as análises foram conduzidas conforme as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017) e realizadas em duplicada para maior confiabilidade dos resultados obtidos.

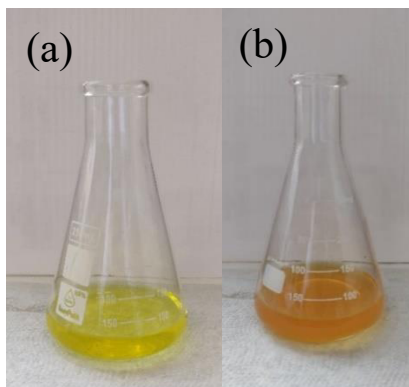
Os parâmetros físico-químicos selecionados para o estudo foram determinação de: cloreto, sódio, potássio, cálcio, dureza total, alcalinidade total, sulfato e condutividade elétrica.

4.1 Realização das análises físico-química

4.2 4.1.1 Determinação de Cloreto (Cl^-)

Inicialmente, transferiu-se uma alíquota de 50,0 mL, para cada amostra em erlenmeyeres de 250,0 mL. Em seguida, adicionou-se 1 mL de Cromato de Potássio - K_2CrO_4 (aq) 5%. Logo na sequência, agitou-se e titulou-se com uma solução de Nitrato de Prata - $AgNO_3$ (aq) 0,0141N até o ponto final da titulação por meio da mudança de coloração de amarelo para vermelho-tijolo, como ilustrado nas Figuras 15 (a) e (b).

Figura 15 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração



Fonte: A autora, 2021.

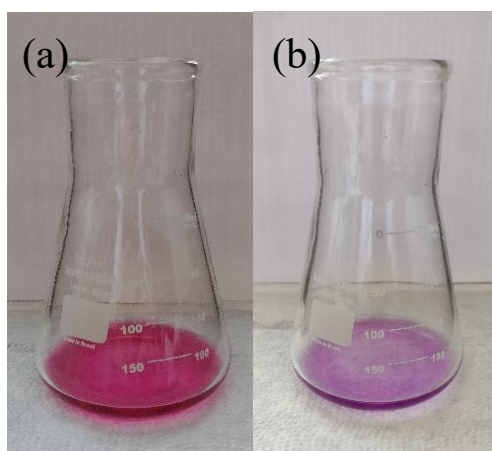
4.1.2 Determinação de Sódio (Na^+) e Potássio (K^+)

Inicialmente, calibrou-se o equipamento, portanto: abriu-se a torneira de gás, ligou-se o compressor de ar, ligou-se o fotômetro de chama e aguardou-se a estabilização, assim foi feita a calibração. Em seguida, aspirou-se o branco, posteriormente aspirou-se o padrão de Na/K e por fim aspirou-se a amostra e anotou-se o resultado direto em mg/L para cada composto.

4.1.3 Determinação da Dureza de Cálcio (Ca^{2+})

Inicialmente, transferiu-se uma alíquota de 50,0 mL, para cada amostra em erlenmeyeres de 250,0 mL. Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de solução de Hidróxido de Sódio - NaOH 10 %, ocasionalmente, quando necessário, foi adicionado 3 gotas de trietanolamina. Em seguida, acrescentou-se o indicador murexida. Logo na sequência, agitou-se e titulou-se com uma solução de Ácido Etilenodiamino Tetra-acético (EDTA) - $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ 0,01 N o ponto final da titulação por meio da mudança de coloração de rosa para roxo, como ilustrado nas Figuras 16 (a) e (b).

Figura 16 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração

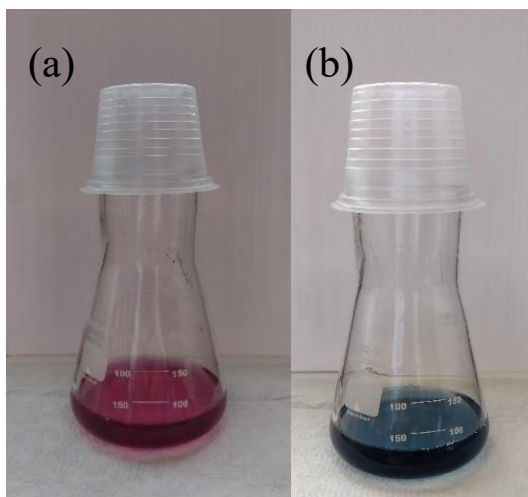


Fonte: A autora, 2021.

4.1.4 Dureza Total

Inicialmente, transferiu-se uma alíquota de 50,0 mL, para cada amostra em erlenmeyeres de 250,0 mL. Em seguida, adicionou-se 3,0 mL da solução tampão pH 10, seguidamente acrescentou-se o indicador negro de eriocromo T. Logo na sequência, agitou-se e titulou-se com uma solução de Ácido Etilenodiamino Tetra-acético (EDTA) - $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ 0,01 N o ponto final da titulação por meio da mudança de coloração de rosa para azul, como ilustrado nas Figuras 17 (a) e (b).

Figura 17 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração



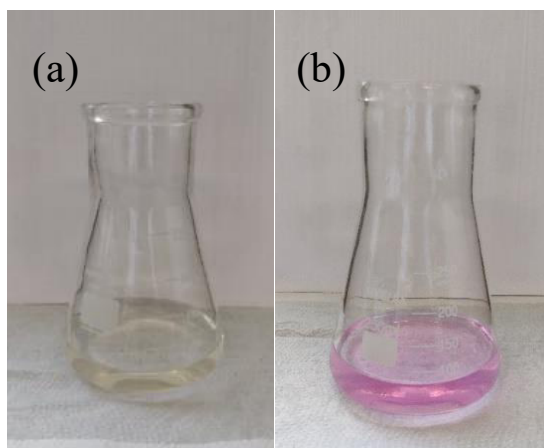
Fonte: A autora, 2021.

4.1.5 Determinação de Alcalinidade Total

Transferiu-se alíquotas de 50,0 mL, erlemeyeres de 250,0 mL, foram adicionados primeiramente 6 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína para teste da alcalinidade, devido a presença de íons hidróxido e carbonato. Aqui lembrando que o acréscimo da fenolftaleína é em relação à alcalinidade parcial, caso a amostra fique rósea é necessário fazer a titulação com uma solução de ácido sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,02\text{N}$ até que a amostra fique incolor, , como ilustrado nas Figuras 18 (a) e (b).

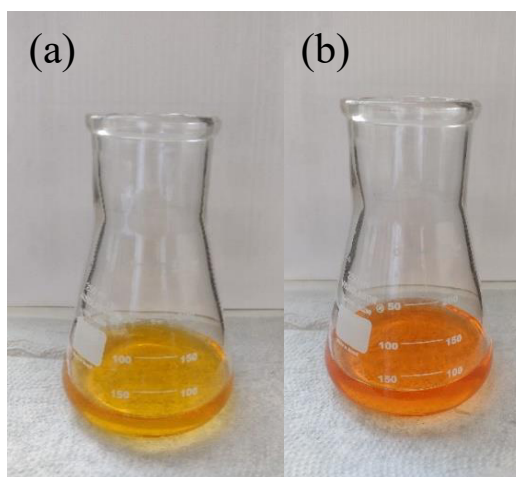
Logo em seguida, se a amostra estiver incolor, como mostra na Figura 18 (a), passa-se para a próxima etapa que é a adição de 6 gotas de indicador alaranjado de metila (metil-orange). Em seguida, as amostras foram tituladas com solução padrão de $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,02\text{N}$. Assim, a cor do ponto final é observada quando se apresenta um tom de laranja vibrante, como ilustrado nas Figuras 19 (a) e (b).

Figura 18 – (a) Pré-titulação, após colocar a fenolftaleína e não ficar róseo (alcalinidade parcial zero) (b) Pré-titulação, após colocar a fenolftaleína e ficar róseo (alcalinidade parcial diferente de zero)



Fonte: A autora, 2021.

Figura 19 – (a) Pré-titulação, após colocar todos os reagentes (b) Pós-titulação, ponto final através da mudança de coloração



Fonte: A autora, 2021.

4.1.6 Determinação de Sulfato (SO_4^{2-})

Transferiu-se alíquotas de 50,0 mL, para erlemeyeres de 250,0 mL, em seguida, 10,0 mL da solução sal-ácido, preparada com cloreto de sódio e uma pitada do reagente Cloreto de Bário – $BaCl_2$ P.A, com o auxílio de uma espátula. Assim, após a adição de todos os reagentes formou-se um precipitado de sulfato de bário ($BaSO_4$). Logo em seguida, fez-se a leitura no espectrofotômetro (Figura 20) em comprimento de onda de 420 nm.

Figura 20 – Equipamento utilizado



Fonte: A autora, 2021.

A concentração de sulfatos é obtida segundo a equação da reta a seguir.

$$C (\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}) = ((\text{Abs} - A) / B) \times F \quad (1)$$

Onde:

Abs = absorvância da amostra

A = coeficiente linear da reta

B = coeficiente angular da reta

F = fator de diluição da amostra, se existir

A reação química ocorrida na análise é ilustrada na reação abaixo.



4.1.7 Condutividade

Antes de iniciar as medições, é necessário ajustar o equipamento e fazer a sua calibração, portanto calibrou-se o equipamento com uma solução de $[\] = 1412\mu\text{S}$ segundo o manual de instruções do fabricante. Logo em seguida, lavou-se o eletrodo com água destilada e enxugou-se com um papel macio, a fim de realizar as medições de condutividade das amostras que se deu da seguinte forma: retirou-se uma alíquota de 50 mL de cada amostra e transferiu para um béquer, imergiu-se o eletrodo em cada amostra, aguardou-se estabilização e anotou-se o resultado mostrado no visor do condutivímetro. Salienta-se que o eletrodo foi lavado em abundância com água destilada no intervalo de cada medida, e as medidas da condutividade foram realizadas no condutivímetro da marca Digimed.

Figura 21 – Sistema para a medição da condutividade utilizado



Fonte: A autora, 2021.

4.2 Software “QualiGraf”

Como é mostrado na Figura 22, tem-se a parte inicial do programa em que se inserem os dados necessários: nome da amostra, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , SO_4^{2-} e condutividade elétrica. Após a inserção dos dados, clica-se em balanço iônico e assim tem-se os resultados, o qual indicará o balanço iônico de cada amostra.

Figura 22 – Entrada de dados do software

Balanço Iônico

Sair Salvar

Entrada de Dados

Nome da Amostra	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	CO3 (mg/L)	HCO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	C.E. (mg/L)

Use ponto como separador decimal
Use a tecla "TAB" para deslocar o cursor para a direita

Balanço Iônico

Nome da Amostra	Na + K (meq/L)	Ca (meq/L)	Mg (meq/L)	Cl (meq/L)	CO3 + HCO3 (meq/L)	SO4 (meq/L)	C.E. (µS/cm)	Σ Cations (meq/L)	Σ Anions (meq/L)	B.I. I (%)	B.I. II (%)	Observações

Nova Amostra

Balanço Iônico N°1
Baseado no Erro prático (Ep), definido por Custódio e Llamas (1983) como:

$$Ep (\%) = \frac{r \sum \text{ânions} - r \sum \text{cations}}{r \sum \text{ânions} + r \sum \text{cations}} \times 200$$
 O erro Teórico é o E.P. máximo permitido considerando-se a condutividade elétrica (C.E.), conforme mostrado abaixo:

Cond. Elétrica (µS/cm)	50	200	500	2.000	> 2.000
Erro permitido [%]	30	10	8	4	< 4

Balanço Iônico N°2
Baseado no Erro prático (Ep) definido por Logan (1965), dado como:

$$Ep (\%) = \frac{r \sum \text{ânions} - r \sum \text{cations}}{r \sum \text{ânions} + r \sum \text{cations}} \times 100$$
 O erro Teórico é o E.P. máximo permitido levando-se em consideração os valores dos íons, conforme mostrado abaixo:

Σ cations ou Σ ânions	< 1	1	2	6	10	30	>30
Erro permitido [%]	15	10	6	4	3	2	1

Fatores de conversão
Mg/L → Meq/L

Fonte: Software QualiGraf, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

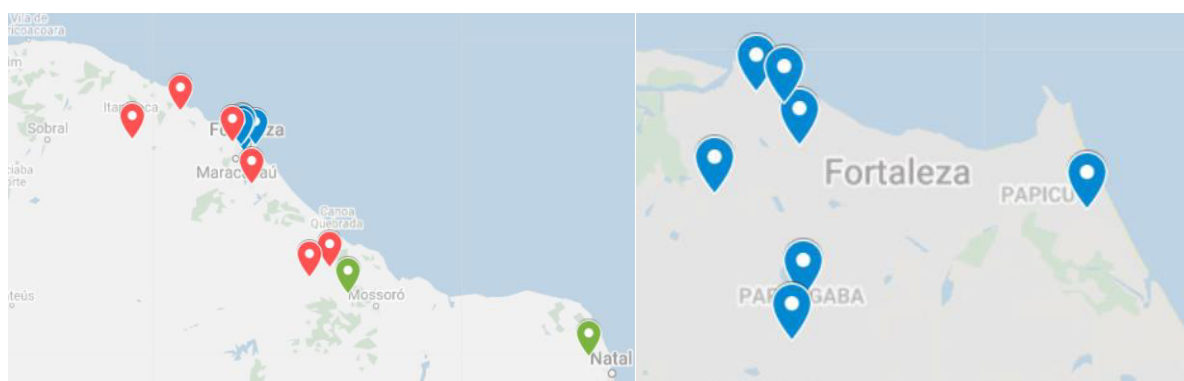
A tabela 2 apresenta dados acerca do tratamento e localidade das amostras.

Tabela 2 – Identificação das amostras como tratadas ou não e sua localização: (B) bairro de Fortaleza, (mCE) município do Ceará e (mRN) município do Rio Grande do Norte

Amostra	Status	Localização
A	Tratada	B1
B	Tratada	B2
C	Não tratada	B3
D	Não tratada	B4
E	Tratada	mCE1
F	Tratada	mCE1
G	Tratada	B5
H	Tratada	mCE2
I	Tratada	mRN1
J	Tratada	mRN1
K	Não tratada	mRN1
L	Tratada	mCE3
M	Tratada	mCE4
N	Tratada	mCE5
O	Tratada	mCE6
P	Não tratada	B6
Q	Não tratada	B7
R	Não tratada	B7
S	Tratada	mRN2
T	Tratada	B2

Fonte: A autora, 2021.

Figura 23 – Mapas da localidade das coletas da amostras: (verde) municípios do Rio Grande do Norte, (vermelho) municípios do Ceará e (azul) bairros de Fortaleza, capital do Ceará.



Fonte: Google maps adaptado pela autora, 2021.

A tabela 3 e 4 apresentam os resultados obtidos das análises físico-químicas e o balanço iônico de cada amostra.

Tabela 3 – Resultados das análises (unidades em mgL^{-1}) e condutividade (unidade em μScm^{-1})

Amostra	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cond.
A	35,55	3,95	4,37	3,86	83,70	0,00	42,60	28,20	562,60
B	42,92	4,77	10,60	17,89	100,98	0,00	55,44	5,28	544,55
C	39,55	4,39	42,64	18,32	93,06	0,00	147,51	82,73	787,70
D	49,44	5,49	14,53	26,20	116,33	0,00	135,63	9,85	726,30
E	63,11	7,01	5,44	3,63	148,50	0,00	0,00	3,63	7,16
F	81,20	9,02	4,53	10,15	191,07	0,00	62,37	10,22	949,30
G	42,71	4,75	11,79	13,98	100,49	0,00	47,52	6,19	492,95
H	17,50	1,94	6,79	3,00	41,09	0,00	47,52	5,64	310,85
I	84,15	9,35	130,81	108,17	198,00	0,00	264,33	55,08	1290,10
J	3,79	0,42	0,00	24,77	8,91	0,00	16,83	34,40	88,00
K	15,57	1,73	29,74	3,00	36,63	0,00	310,86	4,73	1316,00
L	139,90	15,54	15,28	34,37	329,18	0,00	22,80	51,42	1242,45
M	6,31	0,70	4,29	3,67	14,85	0,00	42,57	14,80	204,70
N	4,62	0,51	5,72	4,62	10,89	0,00	10,90	21,57	131,20
O	33,45	3,72	12,27	9,48	78,71	0,00	75,20	8,21	484,25
P	5,05	0,56	7,30	2,17	11,88	0,00	16,83	7,47	88,76
Q	48,39	5,38	35,85	18,60	113,85	0,00	106,92	72,48	833,10
R	49,23	5,47	37,83	16,51	115,83	0,00	106,90	83,83	864,65
S	4,63	0,51	4,92	1,02	10,89	0,00	54,45	9,85	106,70
T	45,86	5,10	14,69	14,74	107,91	0,00	62,37	4,18	555,10

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 4 – Resultados do Balanço Iônico (B.I.) do QualiGraf, onde (1) Custódio e Llamas (2) Logan

Amostra	Status	Amostra	Status
A	Não atende B.I. 1 e 2	K	Não atende B.I. 1 e 2
B	OK	L	OK
C	Não atende B.I. 1	M	Não atende B.I. 1 e 2
D	Não atende B.I. 1	N	OK
E	OK	O	Não atende B.I. 1
F	Não atende B.I. 1	P	OK
G	OK	Q	Não atende B.I. 1
H	Não atende B.I. 1 e 2	R	Não atende B.I. 1
I	Não atende B.I. 1 e 2	S	Não atende B.I. 1 e 2
J	Não atende B.I. 1 e 2	T	OK

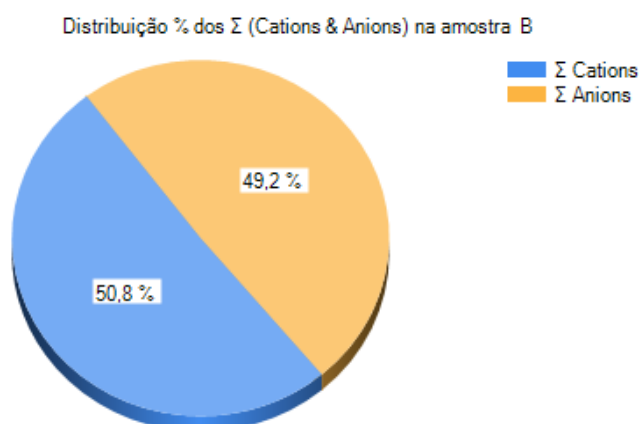
Fonte: A autora, 2021.

O balanço iônico de amostras de água subterrânea é baseado no erro prático (E_p) de dois métodos diferentes. O primeiro modelo é o de Custódio e Llamas (1983) que usa a condutividade como referência, já o segundo é o modelo de Logan (1965), que considera o valor dos íons (ânions ou cátions). Dessa forma, dentre as 20 amostras analisadas pelo software, 7 (35%) não atenderam a nenhum dos dois métodos acima, 6 (30%) não atenderam a pelo menos um dos dois métodos acima e 7 (35%) satisfizeram qualquer um dos dois métodos, como observado na tabela 3. Esses valores, foram bastante discrepantes em comparação a Silva (2000), que analisou 26 amostras e apenas 1 estava fora dos padrões dos métodos. Entretanto, isso não significa que os resultados do presente trabalho estão invalidados, mas pode indicar a falta de outros elementos menores, não incluídos nos cálculos, ou pode estar relacionado ao modo de análise empregado (DAMASCENO, 2018).

Além disso, outras possíveis explicações porque algumas amostras que não exibiram balanço de íons adequado é: pode estar relacionado aos estágios de campo (translado) (MATTOS, 2017), bem como à falta de análise de qualquer analito em particular que tenha qualquer efeito significativo na solução, além de erros do próprio analista. Ademais, pode ter acontecido de usar amostras de água não filtradas contendo a partícula da matéria que se dissolve na amostra quando o ácido é adicionado, também ter ocorrido precipitação de um mineral no recipiente da amostra que remove os constituintes do mineral da água e em determinados casos, a espécie dissolvida do elemento ou do composto não pode corresponder à espécie típica usada para fazer o cálculo do balanço iônico (DEUTSCH, 1997 apud PINTO, 2006).

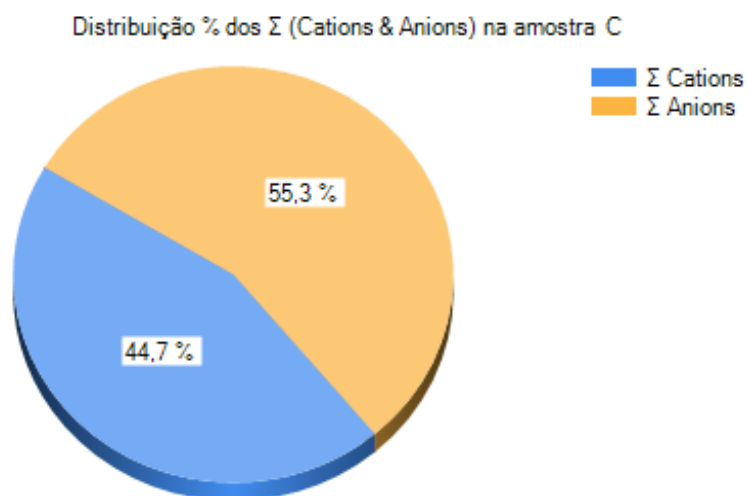
As Figuras 24, 25 e 26 a seguir ilustram como o software apresenta os resultados de amostras que atendem aos parâmetros e que não atendem.

Figura 24 – Resultado da amostra “B”, dentro dos dois métodos.



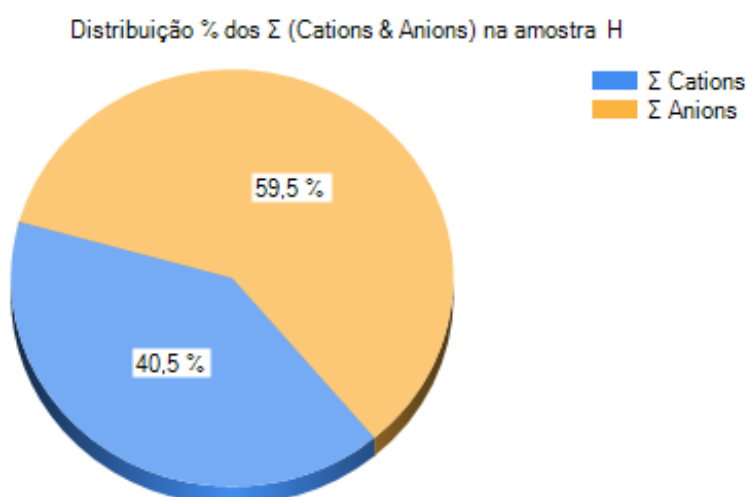
Fonte: Software QualiGraf, 2021.

Figura 25 – Resultado da amostra “C”, dentro de B.I 2 e fora de B.I. 1



Fonte: Software QualiGraf, 2021.

Figura 26 – Resultado da amostra “H”, fora dos dois métodos.



Fonte: Software QualiGraf, 2021.

É válido citar que, não há nenhuma norma, resolução, portaria ou quaisquer outros parâmetros que determinem se a água é própria ou não para consumo com base apenas em seu balanço iônico. Assim, os resultados obtidos do presente trabalho focam em possíveis erros analíticos que possam ter ocorrido durante todo o processo de análise das amostras.

Agora, ao relacionar os resultados com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 396, de 3 de Abril de 2008 do MMA e a Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de

Setembro de 2017 do MS, tem-se que os índices máximos permitidos de sódio, cloreto e sulfato em águas, são de 200, 250 e 250 mgL⁻¹, respectivamente.

Dessa maneira, das 20 amostras analisadas apenas a “L” tem o índice de cloreto acima do permitido, de 329,18 mg L⁻¹, assim 19 amostras dentro do padrão, tendo assim 95% das amostras dentro dos padrões aceitáveis, e está em acordo com COSTA *et al.* (2012) que também encontrou uma porcentagem baixa de amostras de cloreto fora do padrão, apenas 1,7% das amostras ultrapassaram, analisando águas da região nordeste do Ceará.

Além disso, tanto na resolução da CONAMA, quando na Portaria do MS, em ambas não é estabelecido um valor de referência para os demais parâmetros.

A tabela 4 e a Figura 26 apresentam a identificação das amostras quanto a ser tratada ou não, onde a água tratada é aquela que é submetida a processos físico-químicos, para alcançar um padrão de potabilidade (SILVA, 2017) e sua localização. A partir dessas informações é feita a correlação para obtenção do “Diagrama de Piper”, gerado pelo software QualiGraf.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos a partir do Diagrama de Piper.

Tabela 5 – Amostras com as classificações segundo Diagrama de Piper

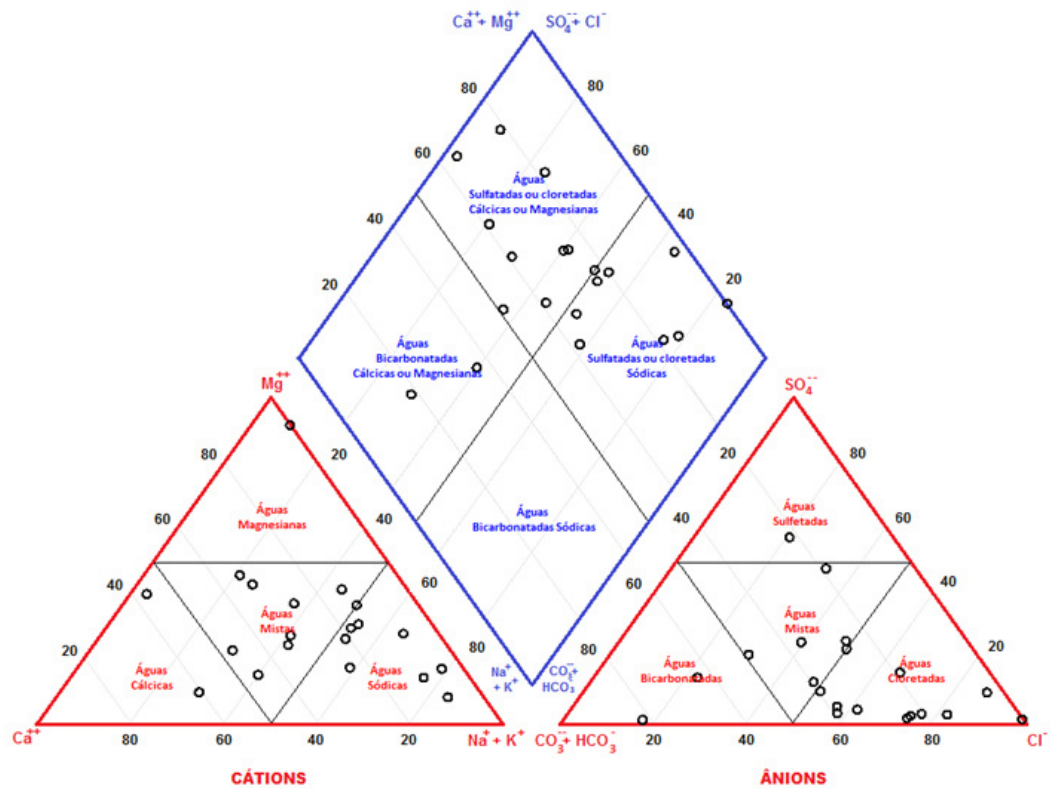
Amostra	Classificação	Amostra	Classificação
A	Sódica cloretada	K	Cálcica bicarbonatada
B	Mista cloretada	L	Sódica cloretada
C	Cálcica Mista	M	Mista mista
D	Mista cloretada	N	Mista mista
E	Sódica cloretada	O	Sódica cloretada
F	Sódica cloretada	P	Mista mista
G	Sódica cloretada	Q	Mista mista
H	Sódica cloretada	R	Mista mista
I	Mista cloretada	S	Mista bicarbonatada
J	Magnesiana sulfatada	T	Sódica cloretada

Fonte: A autora, 2021.

De acordo com os resultados, verifica-se predominância de águas classificadas como sódica cloretada. Esse resultado é o esperado, devido à localização das amostras, além de entrar em concordância com a literatura já que maioria do sódio está associada ao cloreto, sendo esse proveniente de aerossóis marinhos, decorrente principalmente da localização da área próxima à costa (COSTA, 2010), localização de praticamente todas as 20 amostras.

Os resultados podem ser observados por meio das plotagens realizadas no Diagrama de Piper representado na Figura 27.

Figura 27 – Diagrama de Piper das 20 amostras analisadas



Fonte: QualiGraf

6 CONCLUSÃO

Tendo como base os resultados obtidos dos estudos físico-químicos que foram aplicados no software QualiGraf, pode-se concluir que foi possível estudar o uso do software “QualiGraf” com o intuito de obter o Balanço Iônico e assim saber se as amostras estavam dentro dos parâmetros adequados.

Além disso, realizou-se todas as análises físico-químicas de Cloreto, Sódio, Potássio, Cálcio, Dureza total, Sulfato, Condutividade, Alcalinidade parcial e Alcalinidade total, com sucesso. E apenas 1 amostra, a “L” passou do teor permitido de cloreto dentre 20 amostras analisadas. Os padrões já estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 05 de 28 de setembro de 2017 e Resolução do CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008 que para o parâmetro de cloreto, o máximo permitido é de 250 mgL⁻¹. Portanto, 95% das amostras se apresentaram dentro dos padrões exigidos.

Já para o Balanço Iônico obtido das 20 amostras, 7 não atenderam a nenhum dos métodos adotados (35%), 6 não atenderam a pelo menos um dos dois métodos (30%) e 7 satisfizeram os dois métodos (35%). Em que, ressalta-se que não há nenhuma portaria, parâmetro ou portaria que indique se a água é considerada própria para consumo seguindo apenas o resultado do seu balanço iônico.

Por fim, quanto ao uso do Diagrama de Piper, verificou-se que a maioria das águas são classificadas como “sódica cloretada”, entrando em consonância pelos locais de origem da coleta das amostras.

REFERÊNCIAS

ANA. **Estudo da ANA aponta perspectiva de aumento de uso da água no Brasil até 2030.** Brasil, 2019. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/noticias/estudo-da-ana-aponta-perspectiva-de-aumento-do-uso-de-agua-no-brasil-ate-2030>>. Acesso 1 mar. 2021.

Agência Nacional de Águas (ANA). **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes.** Brasília: ANA, 2011. 326p.

ANDRÉS, José Luís Huerga. Avaliação dos Problemas de Contaminação Urbano-Industrial na Área de Alagoinhas, Bahia. 2017.

BAIRD, Rodger B. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd.** Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association, 2017.

BECKER, H. S.; **Apostila de Controle Analítico de Águas – 7ª versão,** Fortaleza, 2017.

BRETT, Christopher; OLIVEIRA BRETT, Ana María. **Electrochemistry: principles, methods, and applications.** 1993.

BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da União,** 2005.

BRASIL. Resolução nº 396, de 30 de abril de 2008. Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento de Águas Subterrâneas do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União,** 2008.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União,** 2017.

COSTA, Cecília Leite et al. **Avaliação da qualidade das águas subterrâneas em poços do estado do Ceará,** Brasil. 2012.

COSTA, Isaias Silva da. **A Qualidade das águas subterrâneas do campus do Pici-Fortaleza/CE.** 2010.

DAMASCENO, Micael Batista. **Aspectos químicos de águas e sedimentos em corpos hídricos superficiais nos rios Guajiru e do Mudo, Bacia Hidrográfica do Rio Doce/RN.** 2018. Dissertação de Mestrado. Brasil.

DA SILVA JÚNIOR, Gerson Cardoso et al. Diagnóstico hidroquímico das águas subterrâneas de Quissamã-RJ. **Exatas & Engenharias**, v. 3, n. 06, 2013.

Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídrico – FUNCEME. **QualiGraf**, 2015. Disponível em: <<http://www5.funceme.br/qualigraf/>>. Acesso em: 3 de fev. de 2021.

MACIEL, José Rodrigo Ferreira. **Influência da água no processo de corrosão em tubulações de ETAs e redes de distribuição.** 2019.

MATTOS, Jonatas Batista. Análise da hidrogeoquímica das águas subterrâneas no município de Lençóis, Bahia. 2017.

MARENGO, José Antônio. Água e mudanças climáticas. **Estudos avançados**, v. 22, n. 63, p. 83-96, 2008.

MELO, Nathalia Zancarli Ruse de. **Considerações hidroquímicas da água de poços que exploram o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) na região de Londrina-Pr.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

OKUMURA, Fabiano; CAVALHEIRO, Éder TG; NÓBREGA, Joaquim A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004.

PASCHOAL, Renan da Silva. **Usos da água e necessidades de tratamento para consumo humano.** 2012. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

PINTO, Bernardo Vieira. **Características químicas e físico-químicas de águas subterrâneas do Estado do Rio de Janeiro**. 2006. Dissertação de mestrado. PUC-Rio. 2006.

PIPER, A.M., 1944. **A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses**. Transactions - American Geophysical Union 25. 914-923.

RADIOMETER ANALYTICAL. **Conductivity - theory and practice**. France, 2004. Disponível em: <http://www.analytical-chemistry.uoc.gr/files/items/6/618/agwgimometria_2.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.

REAL JUNIOR, V.; FERRAZ, LFM; RABELLO, L. M. Cuidados básicos com fotômetro de chama. **Embrapa Instrumentação-Recomendação Técnica (INFOTECA-E)**, 1997.

ROCHA, Julio Cesar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Introdução à química ambiental**. Artmed Editora, 2009.

RODRIGUES, Guilhermina Moreira. **Aproveitamento das águas descartadas por aparelhos de ar condicionados para fins de reúso não potável**. 2019.

SITE SYDNEY WATER. **Natural water cycle**. Disponível em: <<https://www.sydneywater.com.au/sw/education/drinking-water/natural-water-cycle/index.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2021.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2008.

SOUTO, Renato Teles et al. Estudo comparativo de modelos de determinação da alcalinidade em amostras de água subterrânea. **Águas Subterrâneas**, 2014.

STEIDLE NETO, Antonio J. *et al.* Avaliação de um circuito eletrônico para medição da condutividade elétrica de soluções nutritivas. **Embrapa Hortaliças-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2005.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. Chemistry for Environmental Engineering. 3. ed. McGrawHill Book Company, 1978.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013

VERIATO, Mara Karinne Lopes et al. Água: Escassez, crise e perspectivas para 2050. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 5, p. 17-22, 2015.

SÃO PAULO. Secretaria do meio ambiente. **Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2013 – 2015/CETESB**. Execução Rosângela Pacini Modesto et al. Colaboração Blas Marçal Sanchez et al. São Paulo: CETESB, 2016.

SILVA, José Gonzaga da. **Hidrogeologia da faixa costeira de Aquiraz-CE**. 2000.

SIQUEIRA, Lauda. **Análise da qualidade da água para fins de abastecimento público no rio pardo, município de Ourinhos-SP**. 2016.