

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

YASMIN RIBEIRO RIGUETO

**DETERMINAÇÃO DE DUREZA EM ÁGUA FLUVIAL NA BACIA DO
CÓRREGO SUJO – TERESÓPOLIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV-VIS**

Niterói
2014

YASMIN RIBEIRO RIGUETO

**DETERMINAÇÃO DE DUREZA EM ÁGUA FLUVIAL NA BACIA DO
CÓRREGO SUJO – TERESÓPOLIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV-VIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Curso de Graduação em Química
Industrial da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do Grau de Químico Industrial.

Orientador:
ANDRÉ DE SOUZA AVELAR

CO-ORIENTADOR:
FÁBIO GRANDIS LEPRI

Niterói
2014

Verso da folha de rosto
Ficha de 7,5cm X 12,5cm

R 572 Rigueto, Yasmin Ribeiro

Determinação de dureza em água fluvial na Bacia do Córrego Sujo – Teresópolis por espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS/Yasmin Ribeiro Rigueto. - Niterói: [s. n.], 2014.

67f.

Trabalho de Conclusão de Curso – (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal Fluminense, 2014.

1. Água fluvial. 2. Dureza da água. 3. Cálcio. 4. Magnésio.
5. Qualidade da água. 6. Espectrofotometria. I. Título.

CDD.: 546.22

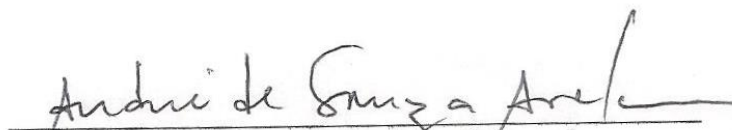
YASMIN RIBEIRO RIGUETO

**DETERMINAÇÃO DE DUREZA EM ÁGUA FLUVIAL NA BACIA DO
CÓRREGO SUJO – TERESÓPOLIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV-VIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Curso de Graduação em Química
Industrial da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do Grau de Químico Industrial.

Aprovada em 26 de junho de 2014.

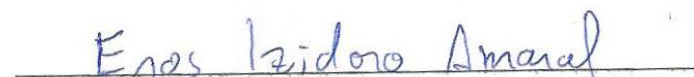
BANCA EXAMINADORA



André de Souza Avelar - Orientador
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Luciane Pimentel Costa Monteiro
Universidade Federal Fluminense



Eros Izidoro Amaral
Universidade Federal Fluminense

Niterói
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças e saúde para a cada dia lutar pelos meus sonhos e não me fazer desistir nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus pais, Geraldo Riguetto e Eunice Ribeiro, por todo ensinamento, apoio e amor, pois sem eles, eu não seria quem sou hoje e não teria chegado até aqui. Vocês são meus exemplos e orgulho.

Às minhas irmãs Yohana Riguetto e Ludmila Ribeiro, por toda força, amor, palavras de carinho e por não me deixarem desistir.

Ao meu namorado Henrique Rocha, por todo amor, apoio, cumplicidade, paciência, por sempre acreditar em mim e me ajudar nas dificuldades desde o início dessa caminhada.

Aos meus familiares que direta ou indiretamente contribuíram para meu sonho se realizar.

Agradeço aos meus orientadores André Avelar e Fábio Grandis, por todo apoio e conhecimento durante essa jornada.

Aos amigos de faculdade João Paulo, Lilian Girão e Leonardo Megliorini por toda amizade e companheirismo nos momentos difíceis.

Agradeço também aos amigos Tássia Monteiro, Leonardo David, Rafaela Trindade, Daniel Quattrociocchi, Catiúcia Rodrigues, Raphael Lopes e Rachel Vieira, por todo apoio, amizade e por tornarem essa caminhada mais fácil.

Agradeço a Karen Dutra, por toda ajuda, amizade sincera e apoio no momento mais difícil e decisivo.

Agradeço aos colegas e membros do GEOHECO-UFRJ por toda amizade e apoio.

E agradeço a todos da banca examinadora por terem aceito o convite.

Obrigada!

RESUMO

A determinação dos níveis de dureza e concentrações dos íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) das águas fluviais da Bacia do Córrego Sujo em Teresópolis - RJ foi realizada a fim de verificar sua potabilidade e possíveis restrições de uso humano, industrial e/ou agrônomo. Os resultados das análises em amostras de 8 pontos selecionados revelaram que as águas locais são de dureza branda; Sob o ponto de vista da potabilidade, as águas superficiais locais não apresentaram restrições para consumo humano. Os resultados de qualidade da água foram analisados juntamente com as variáveis hidrológicas, abrangendo períodos da estação chuvosa e de estiagem, considerando que, a qualidade se faz também dependente dessas variáveis hidrológicas, como vazão do escoamento do canal e precipitação na área incidente.

Palavras-chave: Determinação de dureza; qualidade da água; variáveis hidrológicas; bacia do córrego sujo; espectrofotometria.

ABSTRACT

The determination of the levels of hardness and concentration of the ions calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) of the river waters of the correjo sujo's basin in teresópolis - RJ was realized for the purpose of verify its potability and possible restrictions for human, industrial and/or agronomic use. The results of the analysis in samples of 8 selected points revealed that the local waters have mild hardness; From the point of view of potability, the local surface waters showed no restrictions for human consumption. The results of water quality along with hydrological variables were analyzed, covering periods of rainy and drought season, whereas that, the quality is dependent of the hydrological variables, as the flow of the outflow channel and rainfall in the incident area.

keywords: determination of hardness; water quality; hydrological variables; correjo sujo's basin; spectrophotometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transição eletrônica.....	21
Figura 2 - Energia dos fótons.....	21
Figura 3 – Regiões do espectro eletromagnético.....	22
Figura 4 – Transições rotacional e vibracional.....	23
Figura 5 – Espectro de absorção.....	23
Figura 6 – Equipamentos para Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis.....	25
Figura 7 – Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis.....	26
Figura 8 – Esquema da lei de Lambert – Beer.....	27
Figura 9 – Gráfico para determinação do comprimento de onda específico.....	28
Figura 10 – Curva de calibração.....	29
Figura 11 - Mapa dos pontos de amostragem de coleta de água na Bacia do Córrego Sujo.....	31
Figura 12 - Mapa de localização da bacia do Córrego Sujo.....	32
Figura 13 - Cultivo agrícola na bacia do Córrego Sujo.....	33
Figura 14 - Mapa de uso do solo e cobertura vegetal da Bacia do Córrego Sujo.....	34
Figura 15 - Espectrofotômetro HACH DR-5000.....	39
Figura 16 - Procedimento experimental de determinação de Cálcio e Magnésio.....	40
Figura 17 - Reação da Calmagita com íon Magnésio.....	40
Figura 18 - Estrutura do EDTA.....	41
Figura 19 - Efeito do pH na composição de uma solução de EDTA.....	42
Figura 20 - Medidor portátil HQ40d.....	43
Figura 21 - Turbidímetro HI 93703C.....	44
Figura 22 - Medição de vazão com molinete hidrométrico.....	45
Figura 23 - Pluviômetros situados na bacia de estudo.....	46
Figura 24 - Concentrações de cálcio determinadas.....	48
Figura 25 – Concentrações de magnésio determinadas.....	49
Figura 26 – Concentração de OD nos pontos amostrais de acordo com a variação espaço-temporal.....	53
Figura 27 – Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Ponte Gilberto.	54

Figura 28 – Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Estação CPRM.....	54
Figura 29 - Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Estação Sorvete.....	55
Figura 30 - Relação de valores de pH encontrados e valor recomendável.....	56
Figura 31 - Valores de turbidez nos pontos amostrais de acordo com a variação espaço-temporal.....	57
Figura 32 - Valores de condutividade encontrados nas amostras.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites padrões da dureza na água.....	15
Tabela 2 - Classificação das Águas Doces.....	19
Tabela 3 - Relação da Cor absorvida e cor visualizada.....	24
Tabela 4 - Formulário para preenchimento em campo.....	37
Tabela 5 – Parâmetros analisados.....	43
Tabela 6 – Resolução CONAMA 357/05.....	50
Tabela 7 – Resultados para Oxigênio dissolvido.....	51
Tabela 8 – Temperaturas (°C) dos pontos de coletas.....	51
Tabela 9 – Valores de pH encontrados nos pontos amostrais.....	55
Tabela 10 – Análise estatística dos dados.....	59
Tabela 11 – Precisão do método.....	60

ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDTA - ácido etilenodiaminotetracético

EGTA - ácido tetra-acético de etileno glicol

GEOHECO – Geo-hidroecologia

GPS - Global Positioning Satellite

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia

OD – Oxigênio dissolvido

UNT - Unidades Nefelométricas

USEPA - United States Environmental Protection Agency

Uv-vis – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
1.1 Qualidade das águas.....	12
1.2 Dureza das águas	14
1.3 Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis.....	15
2. Revisão da literatura.....	17
3. Objetivo.....	30
4. Área de estudo.....	31
5. Materiais e Métodos.....	34
5.1 Pontos de coleta.....	34
5.2 Coleta e Preservação das amostras.....	36
5.3 Determinação de cálcio e magnésio.....	39
5.4 Parâmetros analisados.....	43
6. Resultados e Discussões.....	47
6.1 Dureza total.....	47
6.2 Correlação dos parâmetros analisados.....	50
6.3 Análise estatística.....	59
7. Conclusão.....	61
8. Referências Bibliográficas.....	62

1. Introdução

1.1 Qualidade das águas

A partir da segunda metade do século XX até o presente, tem havido cada vez mais a necessidade de preservar os recursos naturais e usá-los de maneira sustentável. A qualidade da água é um expressivo indicador para a interpretação da qualidade ambiental, visto que se faz necessário conhecer as fontes de poluição, os aspectos físicos (geologia, geomorfologia, vegetação, solo, clima e hidrografia) e socioeconômicos inter-relacionados (população, uso da terra, dentre outros). Deste modo, a qualidade da água é de suma importância, pois segundo dados da Organização Mundial da Saúde, aproximadamente 80% das doenças e enfermidades são transmitidas à população através de atributos vinculados à água e ao saneamento inadequado (GALAL-GORCHEV et al, 1993). Logo, as alterações nas áreas adjacentes ao corpo hídrico refletirão na qualidade ambiental, uma vez que esta é influenciada pelas modificações físicas, químicas e biológicas da água. Nesse sentido, a investigação da água permite avaliar sua qualidade, assim como apontar quais atividades antropogênicas podem ter interferido em seus parâmetros físicos e químicos, clamando por uma análise que inclua a dimensão espacial.

Quase 90% dos cerca de 4 bilhões de episódios anuais de diarreia, em todo o mundo, (que causa 1,5 milhes de mortes em menos de 5 anos) são atribuídos a deficiência do esgoto sanitário e no abastecimento de água de boa qualidade. Por outro lado, sabe-se que até 94% dos casos de diarreia são passíveis de prevenção (WHO/UNICEF 2006).

A água relaciona-se à saúde humana de varias maneiras e as principais são: Como veículo de agentes microbianos causadores de gastroenterites, especialmente por causa da contaminação fecal, ou de outras infecções como leptospirose, comum em inundações urbanas; Como veículo de agentes tóxicos, naturais ou de origem antrópica; Impactos físicos diretos (ex. inundações em área povoadas) ou indiretos (ex. danos à produção de alimentos ou à infra-estrutura de saúde, etc.).

Em conformidade com Connell (1997), em áreas em que a agricultura é desenvolvida, os componentes do solo, como a argila e a matéria orgânica, são afetados pelos contaminantes do meio, ou seja, as argilas ao realizar a capacidade de troca catiônica entre vários silicatos hidratados e óxidos, faz com que as mesmas adsorvam cátions das quais estão em contato, incluindo os íons metálicos.

Desta forma, a partir da interação solo-água, as partículas de argila chegarão à lâmina d'água, com altos teores destes compostos, refletindo nos resultados de qualidade da água e justificando a presença excessiva de Ca e Mg na água.

Os problemas de poluição surgem quando a produção de resíduos pelo sistema ultrapassa a capacidade de reciclagem ou diluição natural, dependendo também da dinâmica socioeconômica e cultural da comunidade (HAGEMANN et al, 2004). Alguns parâmetros são importantes para tal análise, como: pH, temperatura, turbidez, dureza da água, condutividade e oxigênio dissolvido (OD).

A análise do pH é de significativa importância, pois quanto mais ácido o meio, menor a diversidade de organismos existentes na água. Isto porque os organismos possuem uma estreita faixa de tolerância às mudanças do pH (SCHIAVETTI, 2000). O pH é muito influenciado pela quantidade de matéria morta a ser decomposta, sendo que quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível, menor o pH, pois para haver decomposição desse material muitos ácidos são produzidos (como o ácido húmico). O pH de um corpo d'água também pode variar, dependendo da área que este corpo recebe as águas da chuva, os esgotos e a água do lençol freático. Quanto mais ácido for o solo da Bacia, mais ácidas serão as águas deste corpo d'água.

A temperatura da água sofre variações conforme a sazonalidade, pois exerce influência direta na velocidade das reações biológicas que ocorrem no sistema aquático.

O oxigênio dissolvido na água varia de acordo com a temperatura do meio. Águas com temperaturas mais baixas têm maior capacidade de dissolver oxigênio.

A turbidez é causada pela presença de materiais em suspensão na água que interferem na incidência dos raios luminosos, principalmente partículas de argila e algas. Resíduos das atividades de agricultura, pecuária, efluentes domésticos e industriais, quando despejados nos cursos d'água, aumentam a carga orgânica e inorgânica, elevando a turbidez (BRAGA et al, 2002; SANTOS, 2005).

1.2 Dureza das águas

A dureza da água refere-se à concentração total de íons na água, particularmente de íons (Ca^{2+}) e (Mg^{2+}), cujas concentrações são muito superiores às dos demais íons alcalino-terrosos encontrados em águas naturais. Segundo Baird (2002), a maior quantidade de cálcio que entra na água é devido ao calcário (CaCO_3) ou devido aos depósitos minerais de anidrita (CaSO_4). Por outro lado, a causa do magnésio na água é atribuída ao calcário dolomítico – (Ca, Mg (CO_3)). Normalmente a dureza é expressa em mg L^{-1} de carbonato de cálcio (CaCO_3). Tal característica imprime à água a dificuldade em dissolver (fazer espuma) sabão pelo efeito do cálcio, magnésio e outros elementos como ferro, manganês, cobre, bário e etc.

A principal fonte de dureza nas águas é a sua passagem pelo solo (dissolução da rocha calcárea pelo gás carbônico da água), conforme as reações:



Desta forma, é muito mais freqüente encontrar-se águas subterrâneas com dureza elevada do que as águas superficiais.

Outro fator que pode estar relacionado à dureza da água são as atividades antropogênicas da região.

A dureza é classificada quanto aos cátions e quanto aos ânions associados a estes. Estas classificações são importantes para os processos de abrandamento. Quanto ao cátion, a dureza é classificada em dureza ao magnésio e dureza ao cálcio.

Quanto ao ânion, a dureza é classificada como dureza temporária e dureza permanente. A dureza temporária é aquela em que o cálcio ou o magnésio encontram-se associados a carbonatos (ou bicarbonatos). É assim chamada por ser removível por fervura, incrustando-se em destiladores, chuveiros e outros sistemas de água quente. A dureza é dita permanente quando o cálcio e o magnésio encontram-se associados a sulfatos.

Segundo a Portaria 518, de 25 de março de 2004 – ANVISA/MS, o limite máximo de dureza total em água potável é de 500 mg L^{-1} . Por sua vez, quando enquadrada na classe de água dura, esta apresenta restrições de uso industrial (abastecimento de geradores de vapor, por exemplo), sendo então necessário o seu

tratamento para a retirada de Ca^{2+} e Mg^{2+} , técnica esta conhecida por abrandamento, o qual pode ser realizado de duas maneiras: abrandamento por precipitação química e abrandamento por troca iônica.

A dureza total é a soma da dureza temporária e permanente, sendo expressa em miligrama por litro (mg L^{-1}) de CaCO_3 (carbonato de cálcio). Na Tabela 1 estão apresentados os limites padrões da dureza na água e suas classificações de acordo com (PIVELI, 2012).

Tabela 1 - Limites padrões da dureza na água

Dureza	Concentração de CaCO_3 (mg L^{-1})
Branda	Até 50
Pouco dura	Entre 50 e 100
Dura	Entre 100 e 200
Muito dura	Acima de 200

1.3 Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis

Para determinação de dureza total da água, utilizou-se espectrofotometria no UV-visível, a qual é uma técnica analítica que permite determinar a concentração de um composto em solução. Esta técnica é muito usada em laboratórios de controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de análises clínicas e toxicológicas. Uma larga aplicação na indústria química é nas análises de águas: potável, caldeiras, resfriamento e na preparação de água desmineralizada.

A espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis pode denominar-se, como um método analítico de análise, na qual a amostra a ser analisada, é colocada em um recipiente chamado de cubeta, e ao passar um feixe de radiação monocromática através da dela, uma parte da energia radiante é transmitida e a outra é absorvida pelo meio. Esta energia medida é expressa em % de transmitância ou em absorbância.

Este método utiliza-se da cor de uma substância que pode ser obtida por uma reação ou ser do próprio produto. A intensidade da cor varia segundo a concentração do produto na solução e comparando-se com soluções de concentração conhecida, podendo-se quantificar o produto. A principal vantagem desta técnica é que proporciona um meio simples de se quantificar pequenas quantidades de um produto.

O aparelho utilizado para determinação de Ca^{+2} e Mg^{+2} nesta pesquisa, de acordo com USEPA - registro federal, já vem com sua curva de calibração interna.

2. Revisão da literatura

A presente pesquisa adota o conceito conforme Magalhães Jr. (2000), que concede a bacia hidrográfica como um conjunto ambiental integrado de elementos físicos, bióticos e socioeconômicos inter-relacionados. Partindo deste princípio, pode-se ter uma visão sistêmica das interações entre o substrato geológico, águas superficiais e subterrâneas, clima, vegetação e uso do solo.

Johnson et al.(1997) afirmam que a comunidade científica vem se atentando para as relações existentes entre a as características da bacia e a composição química da água dos rios, reconhecendo a importância dos arranjos espaciais que causam ou modulam as condições encontradas no interior do canal. Desta forma, a definição de bacia vem sendo ampliada, observando não somente os aspectos hidrológicos, mas passando também a englobar a estrutura biofísica das bacias, assim como as mudanças ocorridas nos padrões de uso do solo. A partir dessa premissa, é possível compreender como os fatores físicos influenciam na quantidade e na qualidade da água que chega aos corpos hídricos.

A água é denominada solvente universal pois ela é capaz de dissolver um grande número de substâncias. Por isso, ela tende a se tornar poluída com muita facilidade. Considera-se como agente poluidor da água qualquer substância que venha a torná-la imprópria a vida vegetal e animal ou para o consumo público, agrícola ou industrial.

Mota (1997) acrescenta que, a água contém diversos componentes, os quais provêm do próprio ambiente natural ou foram introduzidos a partir de atividades humanas; sendo assim, o enquadramento auxilia para um adequado programa de avaliação da qualidade das águas, visto que, avalia os parâmetros, com os seus máximos valores permitidos, conforme o uso que é feito deste recurso.

Outro impacto provocado na água, devido ao uso do solo pela agricultura, é a irrigação. Segundo Oliveira & Coelho (2000), da área cultivada mundialmente, 1/6 utiliza-se da irrigação. Ao longo de sua utilização, sérios danos podem ocorrer ao meio ambiente, como a desertificação, erosão do solo e salinização das águas superficiais (FAO, 2012).

A qualidade da água que se utiliza para processar alimentos é de suma importância para a elaboração de alimentos seguros. Neste sentido, os cuidados e

medidas para controle físico-químico das fontes hídricas é de suma importância para se garantir alimentos de qualidade e promover a saúde pública.

As propriedades químicas da água, especialmente dureza e pH, comprometem a limpeza e desinfecção dos equipamentos e utensílios. Quando utilizada água dura ou muito dura, ocorre interferência na eficiência da limpeza, pois diminui as concentrações ideais dos princípios ativos dos detergentes (LAGGER et al., 2000).

A dureza da água é um parâmetro característico de qualidade para abastecimento industrial e doméstico sendo que do ponto de vista da potabilidade são admitidos valores máximos relativamente altos, típicos de águas duras ou muito duras. No Brasil, segundo a PORTARIA N.º 1469, DE 29 DE DEZEMBRO DE 2000, o valor máximo permissível de dureza total fixado pelo padrão de potabilidade é de 500 mg CaCO₃ L⁻¹.

A Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9433/1997) determina o enquadramento das águas, como uma importante ferramenta para a gestão dos recursos hídricos, visto que a água se classificará diante do uso preponderante que se faz da mesma, em um dado ponto amostral do respectivo manancial. Este enquadramento visa assegurar a qualidade de água de acordo com os usos na qual forem destinadas, e ainda, mitigar os custos de poluição, mediante algumas medidas preventivas permanentes.

De acordo com a Fundação Nacional da Saúde (2006), a água é capaz de veicular grande quantidade de contaminantes físico-químicos e/ou biológicos e pode afetar a saúde de várias maneiras, por exemplo: ingestão direta, preparação de alimentos, na agricultura, na higiene do ambiente, nos processos industriais ou nas atividades de lazer.

Alguns estudos sobre a qualidade de água da bacia do Córrego Sujo, já apontam para algumas possíveis classificações. Na pesquisa de Oliveira (2007) foi feita a investigação dos parâmetros orgânicos, inorgânicos, metais e físico-químicos da água, do tipo de ocupação da bacia e das práticas agrícolas desenvolvidas, onde verificou-se que há intensa utilização de agrotóxicos (são tóxicos à saúde), contribuindo para que os mananciais do Córrego Sujo fossem enquadrados como Classe III da resolução Conama 357/2005.

Tabela 2 - Classificação das Águas Doces (Resolução CONAMA N° 357/2005)

Classes	Destinação
Especial	Abastecimento para consumo humano, com desinfecção; Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe 01	Abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA N° 274, de 2000; Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
Classe 02	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA N° 274, de 2000; Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; Aqüicultura e à atividade de pesca.
Classe 03	Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; Pesca amadora; Recreação de contato secundário; Dessedentação de animais.
Classe 04	Navegação; Harmonia Paisagística

Os fluxos de sedimentos manifestam a funcionalidade hidrológica, assim como a atuação dos processos erosivos nas bacias hidrográficas (CHRISTOFOLETTI, 1999). O material depositado (produzido dos processos de intemperismo das rochas) tende a ser transportado ao fundo de vales, conforme (COELHO NETTO, 1994). Ao atingir os cursos d'água, esse material pode estar representado sob a forma de carga dissolvida e carga de sedimentos em suspensão, o primeiro é representado pelos constituintes do intemperismo químico, transportado em solução química, estando dissolvidos nos

fluxos hídricos; já o segundo, é simbolizado pelas partículas de granulometria menor, como o silte e a argila, que se mostram em suspensão no fluxo (CHRISTOFOLETTI, 1999).

O fator que contribui para esta ocorrência é a chuva que acelera os processos erosivos, fazendo com que o material transportado atinja os corpos hídricos, desta maneira, a qualidade da água vai refletir a constituição mineralógica do terreno, o uso que está sendo feito no solo, as atividades que estão sendo desenvolvidas no entorno, mal uso e falta de conservação dos elementos externos do manancial podem gerar problemas como o assoreamento em rios, reduzindo sua capacidade de acumulação, elevando a sua turbidez, concentração de metais pesados, dentre outros, causando a depleção dos recursos hídricos.

A técnica clássica de análise mais empregada na determinação de dureza é baseada na reação do ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) ou seus sais de sódio que formam complexos solúveis quelados com certos cátions metálicos. Utiliza-se um indicador para determinar o ponto final da reação (os mais usados são preto de eriocromo T ou calmagita).

A espectrofotometria é aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos e análises de águas.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm.

Os espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorvância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu espectro de absorção.

A absorção molecular se dá através da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Nas quais essas moléculas absorvem radiação eletromagnética e seus elétrons são promovidos para níveis de maior energia. Essa transição eletrônica ocorre quando o pacote de energia corresponde a ΔE , entre os níveis energéticos quantizados:

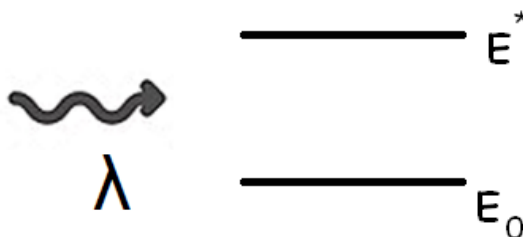


Figura 1 – Transição eletrônica

O que caracteriza a energia luminosa é a energia dos fótons, a qual pode ser determinada por:

$$E = hc/\lambda$$

Onde E = Energia de um fóton

h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J s)

c = velocidade da luz

λ = comprimento de onda

A luz é dita uma onda eletromagnética devido à oscilação do campo magnético e campo elétrico, conforme na Figura 2.

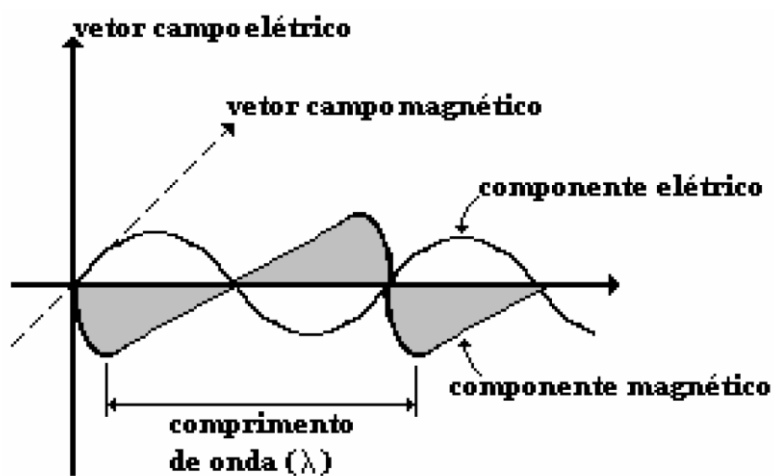


Figura 2 – Energia dos fótons (CEFET QUÍMICA)

Na Figura 3 estão representadas os tipos de transições atômicas e moleculares que resultam das interações da radiação com a amostra.

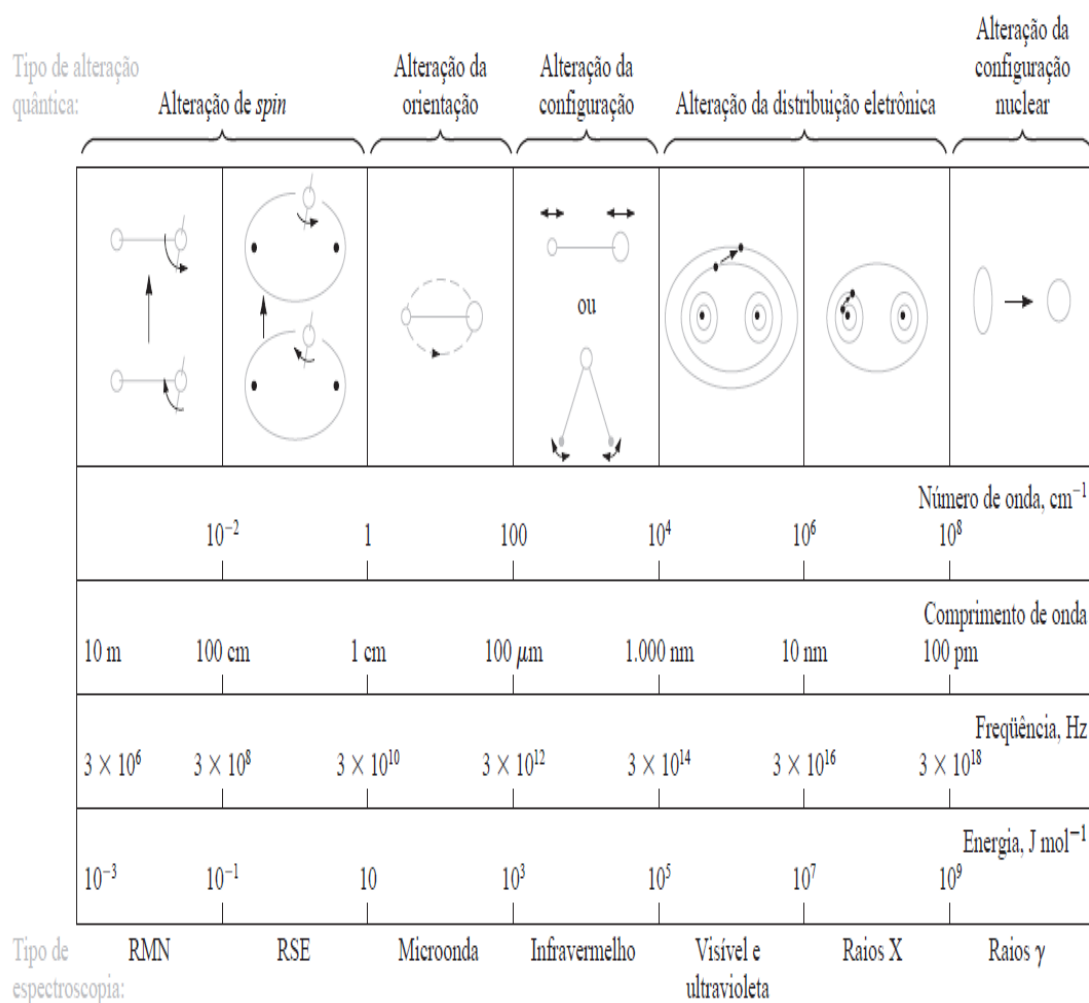


Figura 3 – Regiões do espectro eletromagnético (SKOOG, 2006)

Cada transição eletrônica é acompanhada de uma transição rotacional e vibracional, os quais são níveis discretos de energia.

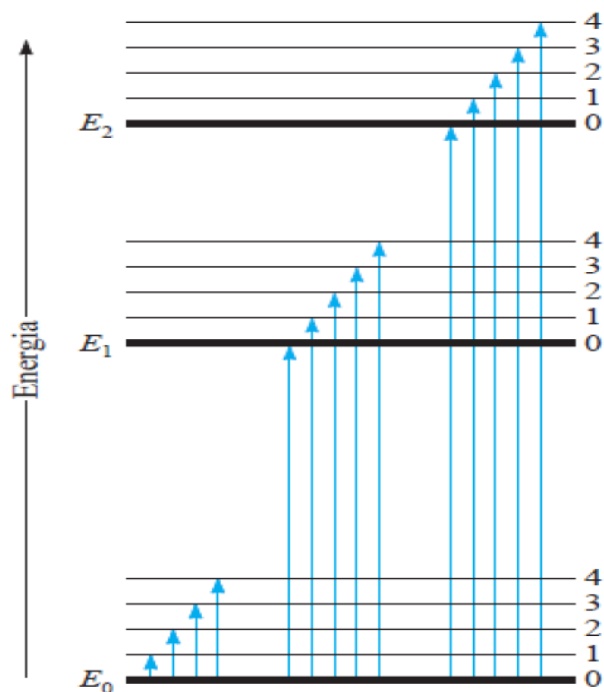


Figura 4 – Transições rotacional e vibracional (COTTA, 2014).

Os níveis energéticos vibracionais estão associados com cada nível energético da molécula e, os níveis rotacionais estão sobrepostos aos vibracionais, logo, são visualizados espectros em forma de banda devido ao número muito grande linhas próximas entre si.

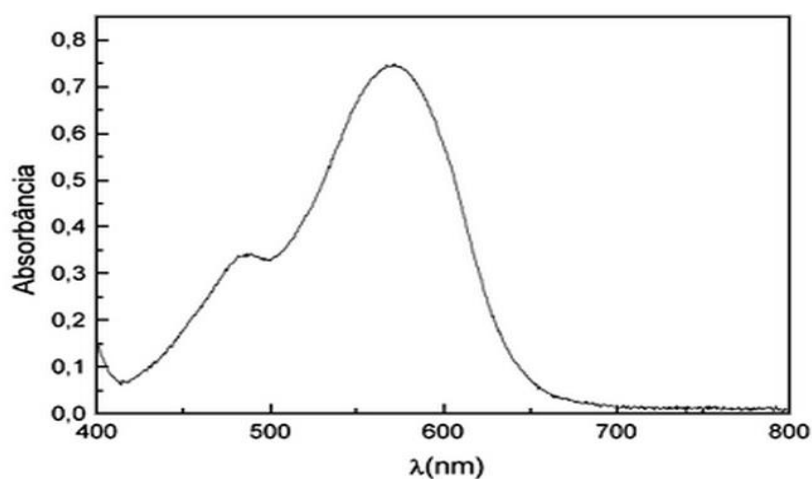


Figura 5 – Espectro de absorção (GIGANTE, 2002).

A região espectral de absorção depende do tipo de ligação química presente na molécula absorvente.

As substâncias absorvem radiação por causa dos grupos cromóforos, que são grupos orgânicos que absorvem no UV-Vis.

Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a lei da absorção que será descrita posteriormente (SKOOG, 2006).

Cada substância devido a sua estrutura, absorve uma cor específica; desse modo, a cor de uma espécie em solução é a cor complementar àquela do comprimento de onda que absorveu:

Tabela 3 – Relação da Cor absorvida e cor visualizada (CEFET QUÍMICA)

λ (nm)	Cor visível	Cor da radiação absorvida
<400	-	ultravioleta
400-435	verde, verde-amarelado	violeta
435-480	amarelo	azul
480-490	laranja	azul esverdeado
490-500	vermelho	verde azulado
500-560	púrpura	verde
560-580	violeta	amarelo esverdeado
580-595	azul	amarelo
595-650	azul esverdeado	laranja
650-750	verde azulado	vermelho
>750	-	infravermelho

Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e registradores (Figura 6, página 25).

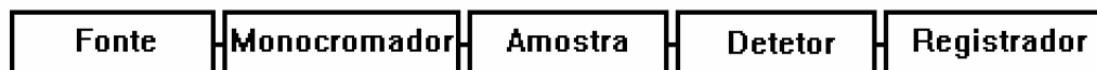


Figura 6 – Equipamentos para Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis (CEFET QUÍMICA)

1) Fonte de radiação:

Para que uma fonte de radiação seja considerada de boa qualidade deve:

- Emitir todos os comprimentos de onda, dentro da região espectral utilizada;
- ter intensidade de potência radiante suficiente para permitir a sua detecção pelo sistema detector da máquina;
- ser estável, isto é, a potência radiante deve ser constante.
- deve ter vida longa e preço baixo.

2) Monocromadores:

São dispositivos essenciais dos espectrofotômetros e tem como função a seleção do comprimento de onda que incide sobre a amostra.

3) Amostra:

Amostra propriamente dita em um recipiente chamado de cubeta (de vidro ou de quartzo).

4) Detector:

Mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.

A lei de absorção, **lei de Lambert Beer** diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado (SKOOG, 2006).

O princípio espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis consiste no fato de que quando uma luz incide em um meio, uma parcela da luz incidente é absorvida e outra é transmitida.

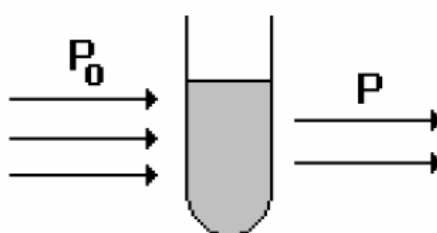


Figura 7 – Espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis (CEFET QUÍMICA)

Em virtude das interações entre os fótons e as partículas absorventes, a potência radiante do feixe decresce de P_0 a P . A transmitância T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na equação abaixo:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na equação abaixo:

$$A = -\log T = \frac{P_0}{P}$$

A partir desta consideração, o estudo quantitativo da absorção da energia radiante por soluções coloridas ficou conhecido como lei de Lambert – Beer:

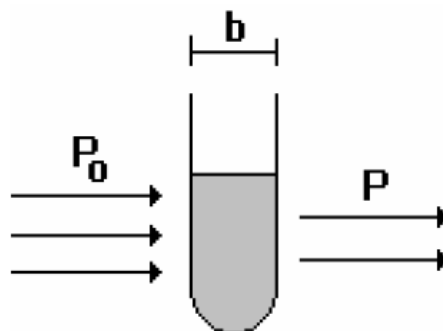


Figura 8 – Esquema da lei de Lambert – Beer (CEFET QUÍMICA).

$$A = -\log T = a \cdot b \cdot c$$

Onde: P_0 = radiação incidente

P = radiação transmitida

a = absorvividade molar (específico para cada produto)

b = espessura da camada da solução

c = concentração do soluto

Esse espectrofotômetro faz uma varredura pelos comprimentos de onda do Ultravioleta e do Visível, medindo assim a absorvância e transmitância das substâncias.

O espectrofotômetro faz a varredura dos vários comprimentos de onda que o equipamento possui, para identificar o valor adequado do comprimento de onda que apresenta a maior absorvância.

Ou seja, prepara-se uma solução do produto a ser analisada e começa-se a fazer medidas de absorvância para cada comprimento de onda, do menor valor para o maior, variando inicialmente de 50 em 50 nm. Obtendo assim o comprimento de onda que fornece a maior absorção. Depois disto, realiza-se uma nova varredura bem próxima do valor máximo encontrado, mas deste vez, variando, o comprimento de onda de 5 em 5 nm, para determinar com exatidão o comprimento de onda que dá a máxima absorção.

Esta operação permite obter um gráfico $A = f(\lambda)$ que é chamado de Espectro de absorção:

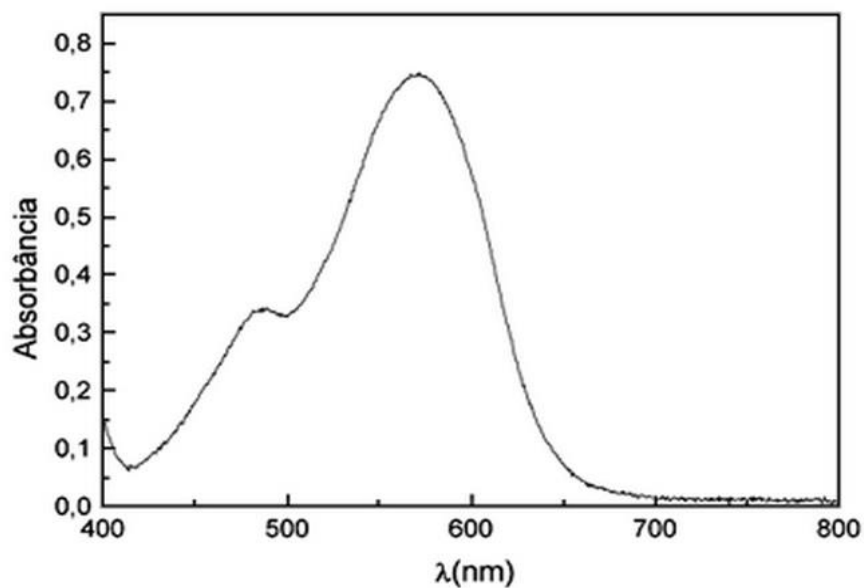


Figura 9 – Gráfico para determinação do comprimento de onda específico (GIGANTE, 2002).

Após a escolha do comprimento de onda específico, o método deve ser calibrado, um processo que relaciona o sinal analítico medido com a concentração do analito.

A forma mais usual de se executar a calibração de um instrumento é através da curva analítica (ou curva de calibração), que consiste em preparar padrões com concentrações conhecidas do analito e matriz (amostra menos o analito) o mais próximo da realidade da amostra em estudo. Na maioria das vezes, existirá uma relação linear entre concentração do analito e sinal de resposta do equipamento.

Outra forma de calibração instrumental é o método de adição padrão, onde a adição de uma quantidade exata da amostra em estudo é feita na curva analítica preparada. Este método vai requerer maior quantidade da amostra e, normalmente, maior tempo de execução. Por outro lado, todas as amostras preparadas estarão submetidas às mesmas condições de matriz, minimizando ao máximo interferências na análise desta natureza. A determinação da concentração do componente em estudo é obtida através da extrapolação da curva analítica até o eixo x (concentração), obtendo o valor em módulo.

Para o uso da técnica de curva de calibração, vários padrões que contêm concentrações do analito conhecidas são introduzidas no instrumento, e a resposta instrumental é registrada. Normalmente, essa resposta é corrigida para o valor obtido

com o branco no instrumento. Idealmente, o branco contém todos os componentes da amostra original exceto o analito. Os dados resultantes são então colocados em um gráfico com a resposta do instrumento corrigida *versus* à concentração do analito, como mostra a figura abaixo:

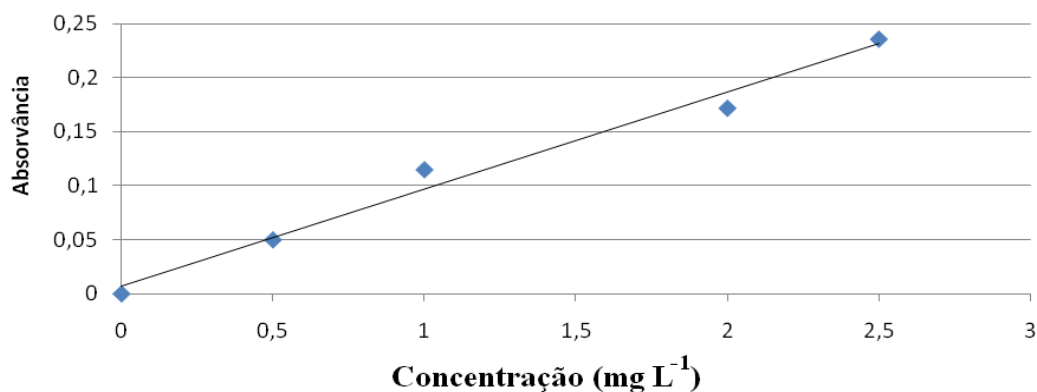


Figura 10 – Curva de calibração

Uma reta pode ser definida matematicamente pela equação $Y = aX + b$ onde a e b são respectivamente os coeficientes angular e linear da reta. A concentração da solução desconhecida pode ser calculada a partir de a e b .

Gráficos como este, que são lineares em um intervalo de concentração significativo geralmente são obtidos e almejados porque estão menos sujeitos a erros do que curvas não-lineares. Entretanto, são observados gráficos não-lineares que requerem um grande número de dados de calibração para estabelecer exatamente a relação entre a resposta do instrumento e a concentração

3. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo quantificar os principais íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) presentes nas águas superficiais da bacia do córrego sujo em Teresópolis, através da espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis; determinar pH, OD, temperatura, condutividade e turbidez dos diferentes pontos da Bacia do Córrego Sujo em Teresópolis – RJ; analisar os resultados de qualidade da água juntamente com as variáveis hidrológicas, abrangendo períodos da estação chuvosa e de estiagem, considerando que, a qualidade se faz também dependente dessas variáveis hidrológicas, como vazão do escoamento do canal e precipitação na área incidente.

4. Área de estudo

As análises foram realizadas a partir da coleta de água da Bacia do Córrego Sujo em Teresópolis, na qual há uma significativa produção agrícola irrigada e com elevada inserção de insumos químicos. As coletas foram realizadas com periodicidade mensal ao longo de 01 ano hidrológico, em 8 pontos pré-selecionados.

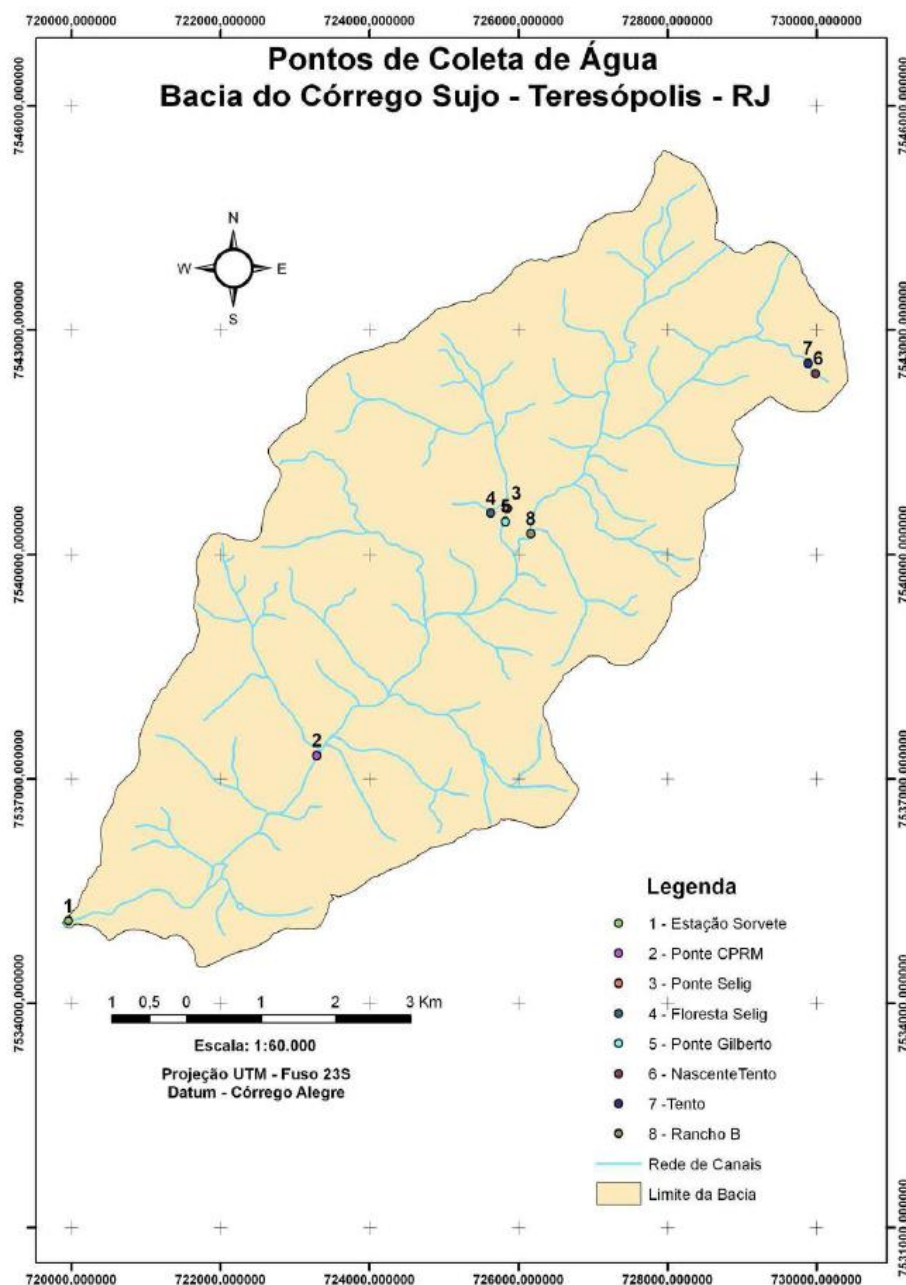


Figura 11 - Mapa dos pontos de amostragem de coleta de água na Bacia do Córrego Sujo (ARAÚJO, 2009).

A bacia do Córrego Sujo está localizada no distrito de Venda Nova, no município de Teresópolis – RJ. A respectiva bacia comporta nove sub-bacias; As cabeceiras de drenagem estão situadas entre os municípios de Teresópolis e Nova Friburgo, dentre elas, a bacia do Córrego Sujo.

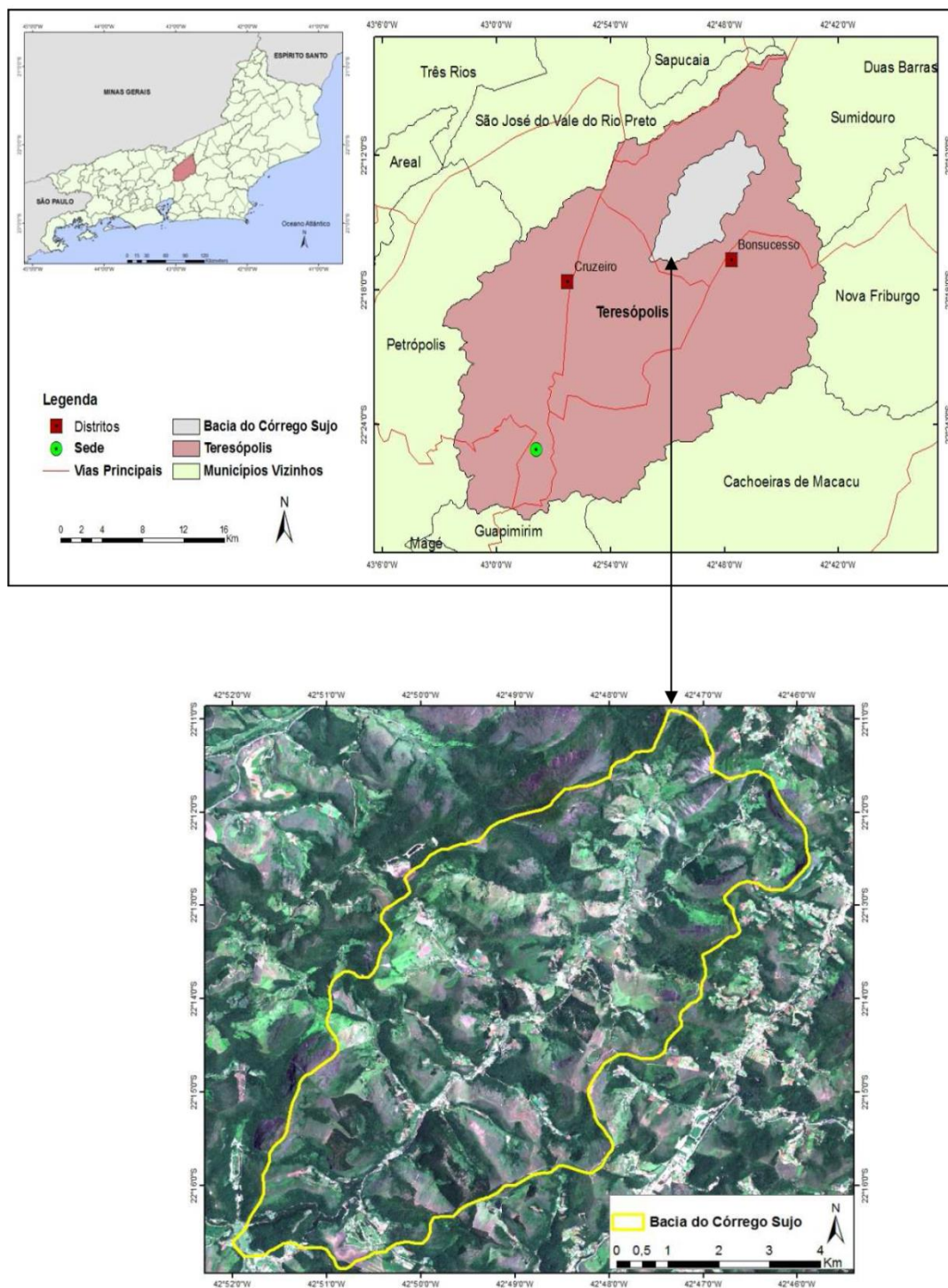


Figura 12 - Mapa de localização da bacia do Córrego Sujo (ARAÚJO, 2013).

O planalto reverso da Região Serrana possibilitou a ocupação humana. Desse modo, houve o desenvolvimento da agricultura na região por propriedades familiares, nas quais empregam intenso uso de insumos químicos e biológicos.



Figura 13 - Cultivo agrícola na bacia do Córrego Sujo.

De acordo com os dados das Normas Climatológicas do Brasil 1961 -1990 desenvolvido pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), o clima do município de Teresópolis possui uma média anual de temperatura de 17,7° C, com valores em torno de 20° C durante a estação de verão e por volta de 16° C durante o inverno.

Com relação à precipitação, observa-se o predomínio de chuvas entre os meses de outubro a março, compreendendo a estação chuvosa e um período de menor incidência de chuvas entre os meses de abril a setembro.

A sazonalidade local constitui-se um fator essencial para os estudos de qualidade da água, visto que a alteração climática interfere nos parâmetros inorgânicos, principalmente no que tange às respostas hidrológicas no período chuvoso. Considera-se que há transporte de partículas de solo e solúveis dispersos na bacia hidrográfica, influenciando as condições geoquímicas da água.

Meybeck & Helmer (1996) acrescentam que em contato com a superfície, a composição das águas superficiais e subterrâneas irá sofrer outras alterações, devido aos condicionantes naturais como os geológicos, topográficos, meteorológicos, hidrológicos e biológicos, assim como os sazonais, como a vazão e as variações climática naturais.

5. Materiais e Métodos

O resultado de uma análise química é função direta do cuidado com a coleta, manipulação, preservação das amostras e da correta aplicação da metodologia analítica.

5.1 Pontos de coleta

Os pontos amostrais foram estabelecidos contando com o auxílio de mapas, imagens em fotografias aéreas, sistema de drenagem, dentre outros. E ainda, o mapa denominado de “Uso do Solo e Cobertura Vegetal” elaborado por (ARAÚJO, 2009).

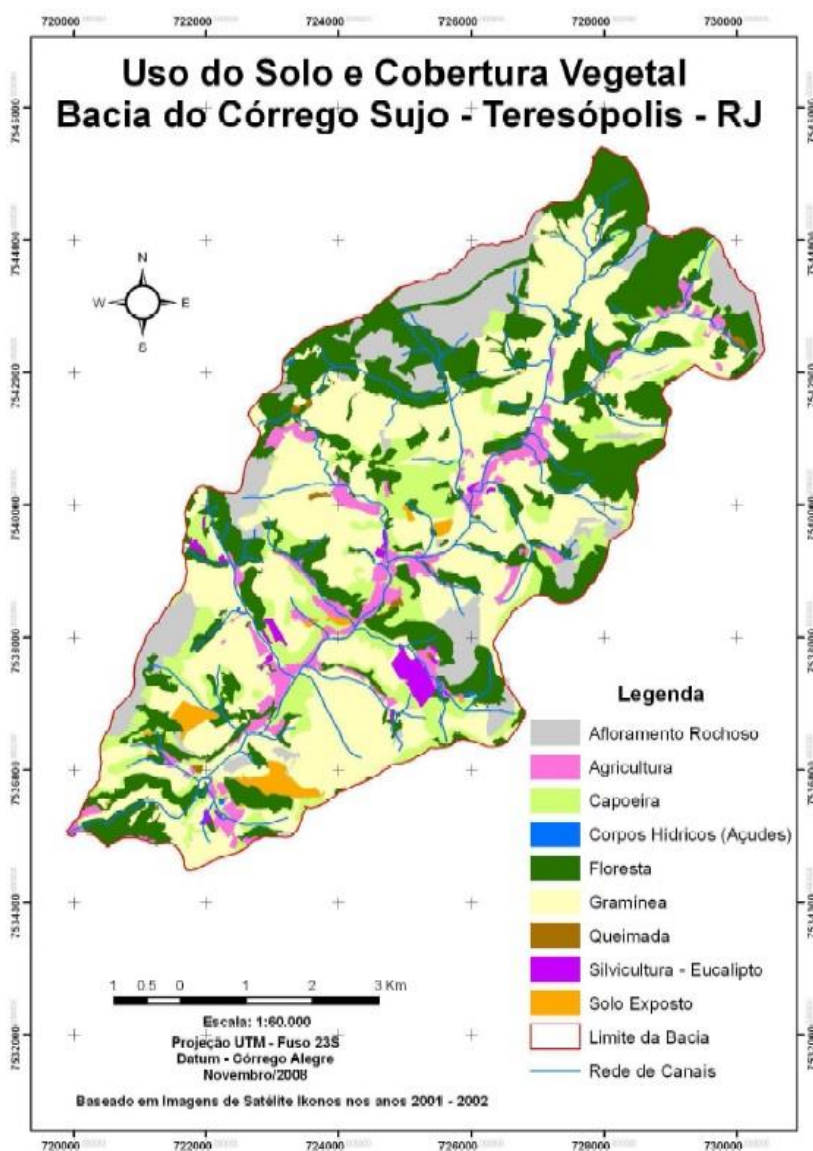


Figura 14 - Mapa de uso do solo e cobertura vegetal da Bacia do Córrego Sujo (ARAÚJO, 2009).

Além de recorrer aos dados cartográficos, outras fontes de pesquisa também contribuíram para a definição das estações, como os estudos já realizados por Oliveira (2007) e Nunes (2011), que tratavam sobre a mesma abordagem e foram produzidos na mesma bacia, a do Córrego Sujo.

De acordo com Rump (1999), o local e a periodicidade de coleta das amostras devem ser escolhidos de tal forma que as amostras reflitam a variância local e temporal durante o período da investigação.

Diante destas informações, foi possível estabelecer os pontos amostrais, considerando as estações que sofrem influência direta das atividades agrícolas e de outros usos que se faz da terra:

- **P1 – Estação Sorvete:** Localiza-se no baixo curso da bacia (é a primeira bacia tributária do Rio Preto). O uso da terra, na área adjacente a estação, é feito pelo cultivo de hortaliças em estufa e silvicultura, abrigando uma indústria de fabricação de sorvete.
- **P2 – Ponte CPRM:** é permeada pela silvicultura, assim como, por cultivos de hortaliças que se faz no leito do Córrego Sujo. A vegetação das encostas ao redor encontra-se cada vez mais suprimida pela agricultura, assim como a mata do canal que foi removida.
- **P3 – Ponte Selig:** Compõe uma área de cobertura vegetal juntamente como o uso feito pela agricultura. Recebe grande quantidade de sedimentos e detritos provindos da estrada não pavimentada que está localizada ao redor do seu curso e, situa-se no médio curso.
- **P4 – Floresta Selig:** Em conformidade com o próprio nome dado a estação, o ponto amostral está localizado em área florestal, afastado de ações antropogênicas e difícil acesso.
- **P5 – Ponte Gilberto:** As encostas são destinadas ao cultivo, assim como toda a área adjacente. Além disto, está situado em uma área de lavouras, apresentando grande quantidade de contaminação.

- **P6 – Nascente Tento:** A nascente apresenta na estação seca uma vazão muito reduzida e está situada em alto curso. A mesma está assentada em área de atividades agrícolas, o qual sofre influência do uso de fertilizantes, sendo então, grande receptor de quantidade de sedimentos.
- **P7 – Tento:** Localizado no alto curso da bacia, este ponto amostral sofre grande influência de atividades agrícolas com uso de agrotóxicos e o curso hídrico referente ao ponto amostral é receptor de efluentes líquidos domésticos e grande quantidade de lixo, apresentando em algumas coletas um forte odor.
- **P8 – Rancho B:** O ponto amostral está localizado no médio curso e, recebe grandes quantidades de efluentes líquidos domésticos e de derivados da agricultura, assim como sedimentos devido à proximidade com a estrada não pavimentada e as lavouras.

P4 e P6 – Pontos de coleta em ambiente florestal e de nascente, visando estabelecer o indicador da composição natural da água.

Para a definição das coordenadas geográficas e dos pontos selecionados, utilizou-se GPS modelo 60 CSx, Garmin.

5.2 Coleta e Preservação das amostras

A coleta de amostras não deve ser o simples ato de se mergulhar uma garrafa na água para retirar um determinado volume; torna-se necessário uma caracterização dos pontos de coleta. Assim sendo, ao coletar a amostra, teve-se o cuidado de anotar qualquer ocorrência de relevância, de acordo com a Tabela 4, página 37, utilizada para tal caracterização:

Tabela 4 - Formulário para preenchimento em campo (ARAÚJO, 2013).

Formulário para preenchimento em campo – Dissertação Paula C. Araujo		
1 - Local	2 - Coordenadas:	
3 – Data:	4 – Horário:	
5 – Estação (nº) :	6 – Temperatura da água: Temperatura do ar:	
7 – Existe algum ponto de descarga de efluentes? () Sim () Não		
8 – Há contaminação visível? () Sim () Não		
9 – Odor: () sem odor () muito fraco () fraco () evidente () forte		
10 – Cor: () amarelado () marrom-amarelada () amarronzado () verde-amarelado		
11 - Variável	Equipamento	Valor obtido
pH_____		
OD_____		
Condutividade_____		
12 - Problemas encontrados/ adaptações feitas durante a amostragem:		
13 – Notas:		
14 - Coletores:		

Rump (1999) salienta que o objetivo mais importante para a coleta de amostras é que esta tenha representatividade e validade para ser testada quimicamente, ou seja, as mesmas devem ser coletadas e estocadas de forma que os parâmetros determinados correspondam aos reais valores presentes na água.

Os dispositivos para a coleta e armazenamento de amostras devem ser robustos, adequado para uso no campo, facilmente transportados, manuseados e limpos (BARTRAM et al., 1996). A amostra não pode ser alterada através da reação com o material que se estoca a água, portanto, a escolha do recipiente para transporte de amostras é de suma importância, sugerindo que a utilização de garrafas de polietileno, na maioria dos casos, são ideais para concentrações de substâncias inorgânicas.

O procedimento de amostragem iniciou-se em campo com a coleta de água, em três frascos de polietileno de 350 mL (triplicatas). Em seguida acidificadas com HNO_3 concentrado para manter $\text{pH} < 2$ para conservação das características da amostra. Após esta acidificação, as amostras foram identificadas e acondicionadas em uma caixa térmica com gelo e transportadas desta forma até o laboratório, GEOHECO – UFRJ, a fim de evitar possíveis reações químicas. No laboratório, foram inseridas na geladeira e mantidas sob refrigeração, segundo recomendações de (BARTRAM *et al* 1996).

O tempo demandado entre a coleta e a execução das análises laboratoriais é de extrema importância para a validade do resultado, isso devido a impossibilidade de se preservar completamente a amostra. As alterações químicas que podem ocorrer na estrutura dos constituintes acontecem em função das condições físico-químicas da amostra; assim metais podem precipitar ou formar complexos com outros constituintes, cátions e ânions podem mudar o estado de oxidação, outros compostos podem dissolver-se ou volatilizar-se com o tempo.

Após a coleta, foram realizados o pré-tratamento das amostras por meio de adição de solução tampão de hidróxido de sódio 5 mol L^{-1} .

O pH da água pura sofre variação intensa quando se adiciona um ácido, uma base, um sal, quando ocorre uma diluição ou evaporação. Logo, é necessário o uso de uma solução tampão (ácidos e bases conjugados) para manter o pH da solução desejada. Essa resistência é resultado do equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Um tampão é constituído de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado (MARCONATO *et al.*, 2004).

Depois desse tratamento, foram executadas as análises para determinação da concentração destes íons através do uso do Espectrofotômetro HACH DR-5000, existente e em operação no Laboratório de Geo-Hidroecologia da UFRJ.

O método utilizado foi baseado na HACH company, o qual foi aprovado para análise de águas residuais, de acordo com USEPA - registro federal.



Figura 15 - Espectrofotômetro HACH DR-5000

5.3 Determinação de Cálcio e Magnésio

Reagentes: Solução indicadora: calmagita

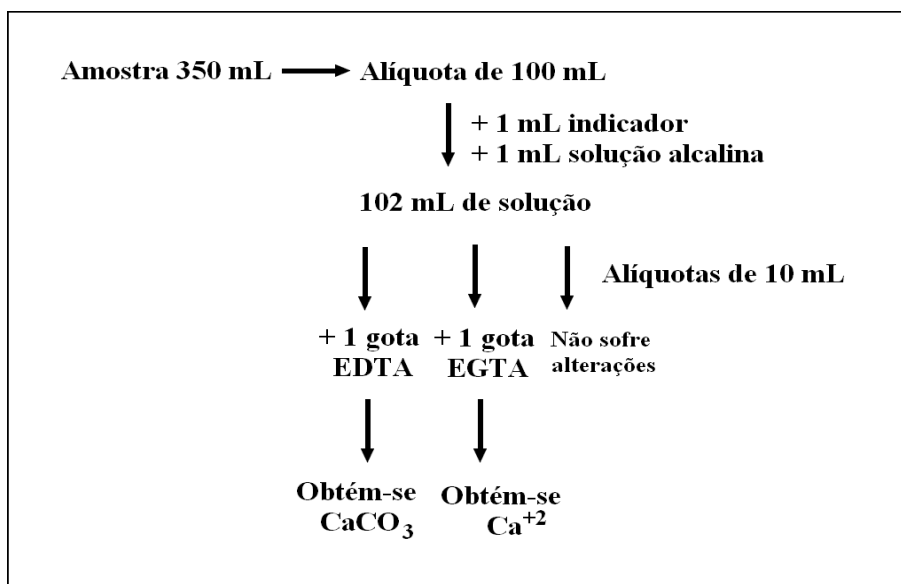
Solução alcalina para cálcio e magnésio

EDTA 1 mol L⁻¹

Solução de EGTA (ácido tetracético de etileno glicol)

Faixa: 225 - Dureza, Magnésio (0,05 a 4,00 mg L⁻¹)

220 – Dureza, Cálcio (0,05 a 4,00 mg L⁻¹)



Esquema 1 – Esquema de determinação de dureza

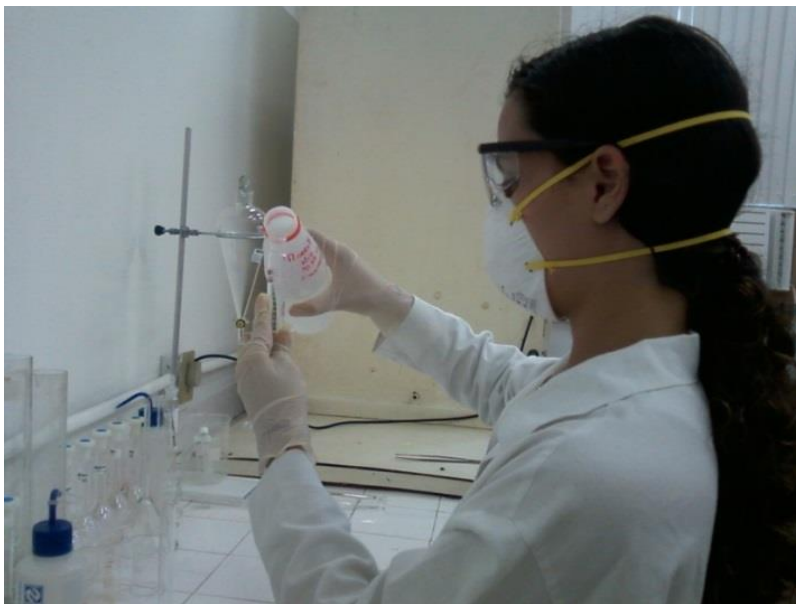


Figura 16 – Procedimento experimental de determinação de Cálcio e Magnésio

O corante indicador é calmagita, o qual forma uma cor azul-púrpura com uma solução fortemente alcalina e muda para vermelho quando reage com o cálcio livre ou magnésio.

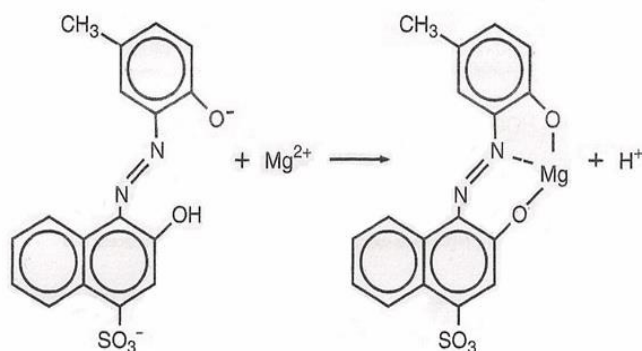


Figura 17 – Reação da Calmagita com íon Magnésio (HACH, 2008)

Determinações de cálcio e de magnésio são feitas por quelante de cálcio com EGTA para transformar toda a cor vermelha devido ao cálcio e, em seguida, o quelante de cálcio e de magnésio com EDTA para transformar a cor vermelha tanto para o cálcio quanto magnésio. A solução de EDTA empregada liga-se tanto os íons cálcio quanto os íons magnésio, e a solução de EGTA se associa preferencialmente aos íons de cálcio.

Através da medição da cor vermelha nos diferentes estados, as concentrações de cálcio e magnésio foram determinadas. Os resultados do teste são medidos a 522 nm, o qual é o comprimento de onda que apresenta a maior absorbância.

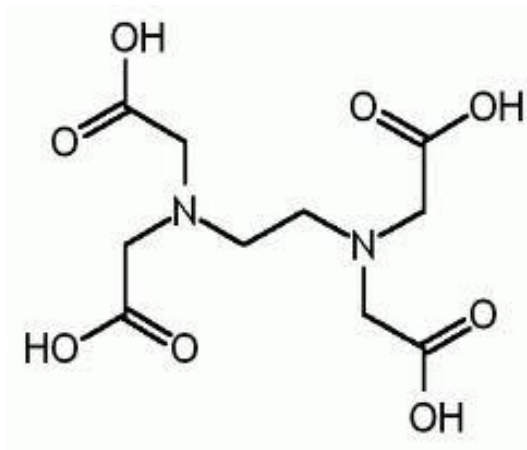


Figura 18 – Estrutura do EDTA (HELMENSTINE)

O EDTA é um ácido tetraprótico fraco que também pode ser representado por H_4Y . A ionização em etapas do EDTA e suas respectivas constantes estão apresentadas abaixo (SILVA, 2011):



A composição de uma solução de EDTA depende do pH pois quando dissolvido em água, o EDTA pode formar quatro espécies aniônicas: H_3Y^- ; H_2Y^{2-} ; HY^{3-} ; Y^{4-} .

A Figura 19 (página 42) a distribuição dessas espécies em função do pH (SILVA, 2011).

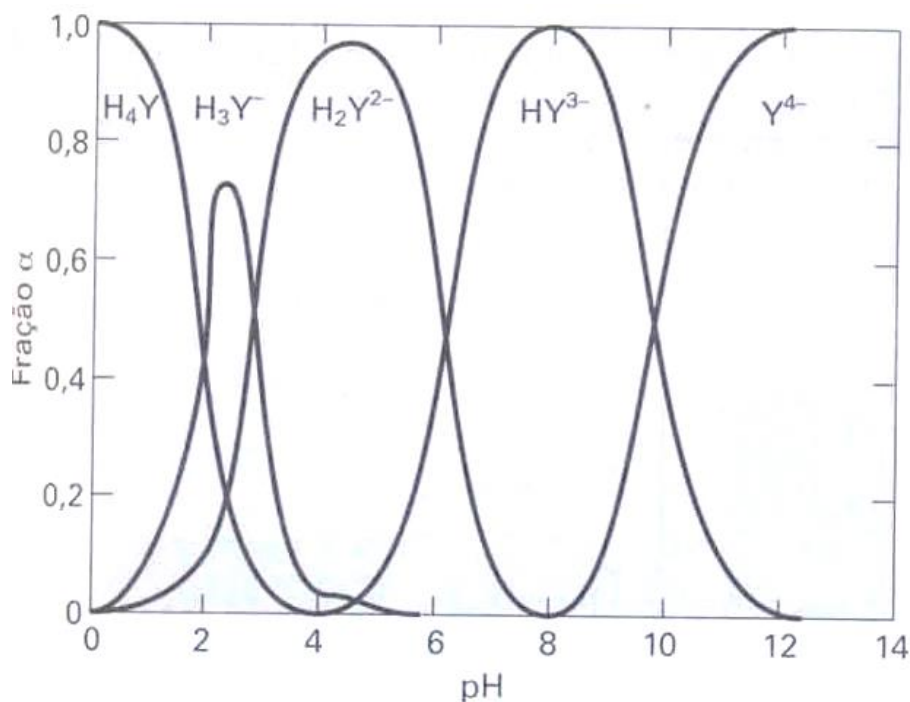


Figura 19 – Efeito do pH na composição de uma solução de EDTA

Nota-se que a forma totalmente protonada H_4Y predomina somente em pH muito ácido ($pH < 3$). Ao longo da faixa de pH, de 3 a 10, as espécies H_2Y^{2-} e HY^{3-} são predominantes. A forma Y^{4-} completamente desprotonada é um componente presente somente em soluções muito básicas ($pH > 10$).

O EDTA, em condições adequadas de pH, forma complexos solúveis em água, extremamente estáveis com a maioria dos metais, inclusive com os metais alcalinos terrosos (SKOOG, 2006).

A solução alcalina foi adicionada à amostra pra garantir a complexação e aumentar sua eficiência, pois em meio ácido o EDTA estaria protonado, o que dificultaria a complexação. O EDTA tem elétrons livres para complexar com cálcio e magnésio, e se o meio estiver ácido, os sítios ativos ficam ocupados, não realizando a ligação do EDTA com o íon.

A estabilidade dos complexos com os metais alcalinos é muito baixa, por isso a solução alcalina é adicionada para manter o meio alcalino e garantir a complexação, o qual favorece a presença da espécie Y^{4-} .

O pH ideal para tal complexação é em $pH = 10$, pois em maiores valores de pH pode ocorrer a precipitação dos metais presentes em solução.

5.4 Parâmetros analisados

O programa de monitoramento da bacia do Córrego Sujo considerou de natureza relevante os seguintes parâmetros de estudo, representados por: Ca^{+2} , Mg^{+2} , pH, turbidez, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido (OD). Os cinco últimos foram determinados in situ, com a utilização de sensores portáteis. Na tabela a seguir seguem os parâmetros mencionados com suas respectivas unidades e demais especificações:

Tabela 5 – Parâmetros analisados

Parâmetro	Unidade de medida	Equipamento	Marca	Modelo
Condutividade elétrica	$\mu\text{s}/\text{cm}$	Condutivímetro	Hach	HQ40d
OD	mg L^{-1}	Oxímetro	Hach	HQ40d
pH	-	pHmetro	Hach	HQ40d
Temperatura da água	$^{\circ}\text{C}$	Medidor portátil	Hach	HQ40d
Turbidez	UNT	Turbidímetro	Hanna	HI 93703C



Figura 20 – Medidor portátil HQ40d. HACH.¹

¹ Disponível em: www.hach.com Acesso em: 16 abril. 2014.



Figura 21 – Turbidímetro HI 93703C. HACH.²

a) **Dureza Total:** é a soma das concentrações de íons cálcio e magnésio na água expressos como carbonato de cálcio (CaCO_3), ela pode ser temporária ou permanente causando sabor desagradável, além de causar incrustações em tubulações de água e reduzir a formação de espuma, aumentando o gasto de sabão.

b) **Condutividade elétrica:** é capacidade da água em conduzir corrente elétrica e, depende da concentração de cátions e ânions presentes na solução (ZUIN, 2009). É considerada uma medida indireta da concentração de poluentes e níveis excedendo a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ indica ambientes impactados.

c) **Oxigênio dissolvido (OD):** É essencial para a sobrevivência da maioria dos organismos macroscópicos da água, incluindo alguns microscópicos, tais como as bactérias aeróbicas e outros microrganismos, que são os responsáveis pela degradação de poluentes na água e utilizam o oxigênio para realizar tal função (RUMP, 1999).

d) **pH:** O pH é um importante parâmetro que, juntamente com outros, pode fornecer indícios do grau de poluição, metabolismo de comunidades ou ainda impactos em um ecossistema aquático (ZUIN, 2009). Principalmente nos processos de tratamento, contribuindo para a avaliação numérica do grau de acidez ou alcalinidade do meio hídrico.

Antes de utilizar o equipamento, nesta determinação, foi necessário calibrar o aparelho através de soluções tampões.

² Disponível em: www.hach.com Acesso em: 16 abril. 2014.

e) **Temperatura:** Constitui a medida da intensidade de calor, é um parâmetro importante, pois influi em algumas propriedades da água como o oxigênio dissolvido, apresentando também reflexos sobre a vida aquática. A temperatura em águas superficiais pode variar conforme a localização geográfica e o clima (MOTA, 1997).

f) **Turbidez:** Este parâmetro conceitua-se como sendo o grau de impedimento do feixe de luz ao atravessar uma amostra de água, em consequência da presença de sólidos em suspensão, como constituintes inorgânicos (areia, silte, argila, ferro e manganês), assim como os detritos orgânicos exemplificados pelas algas, bactérias, plâncton, dentre outros, apresentando uma aparência turva à água. O aumento da turbidez decorre da erosão das margens dos rios, principalmente nas estações chuvosas, bem como ao uso do solo indevido (CETESB, 2009).

g) **Vazão:** Segundo Santos et al. (2001) a vazão ou descarga de um rio é o volume de água que passa através de uma seção transversal na unidade de tempo (em geral um segundo). Para a aferição da vazão, há diversos métodos, incluindo a realizada com molinete hidrométrico, que por sua vez, determina a área da seção e a velocidade média do fluxo, do qual passa nesta seção.



Figura 22 - Medição de vazão com molinete hidrométrico (ARAUJO, 2013).

h) **Precipitação:** Derisio (2012) salienta que os dados pluviométricos, produzidos a partir da precipitação das águas na superfície terrestre e originária da atmosfera, estão associados aos fatores meteorológicos, e estes por sua vez, dependem da variação do volume das gotículas de águas presentes nas nuvens e seu processo circulatório.

As medições deste parâmetro, em geral, são realizadas por pluviômetros e pluviógrafos. Nesse sentido, a fim de entender o regime de chuvas na bacia estudada, foram empregados três pluviômetros convencionais denominados de “Ville de Paris”, situado no baixo, médio e alto curso da bacia - conforme figura abaixo:



Figura 23 - Pluviômetros situados na bacia de estudo (ARAUJO, 2013).

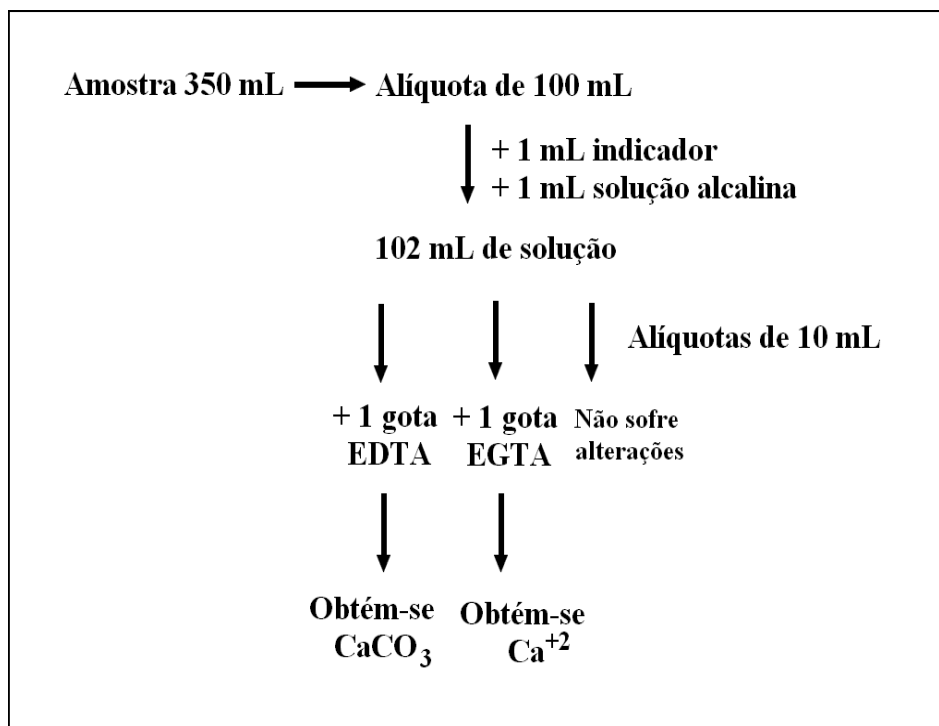
As medições foram feitas por um morador residente próximo aos equipamentos, que fazia a leitura em periodicidade diária.

Desta forma, os dados de precipitação e os de vazão, auxiliaram na interpretação das variações dos parâmetros de água e forneceram informações de como as respostas hidrológicas afetam a qualidade da água na bacia então analisada.

6. Resultados e discussões

6.1 Dureza total

Abaixo está representado o esquema realizado para determinação de Ca^{+2} e Mg^{+2} :



Esquema 2 – Procedimento experimental realizado para determinação de dureza

De acordo com o esquema acima, temos:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$\text{Logo: } C_i = C_f \frac{V_f}{V_i}$$

Onde: C_f = Concentração final (concentração obtida no aparelho)
 V_f = Volume final da solução = 102 mL
 V_i = Volume inicial da solução = 100 mL

Obs: As gotas de EGTA e EDTA foram desconsideradas no cálculo, visto que cada gota tem aproximadamente apenas 0,05 mL.

$$\text{Logo, o Fator de diluição } f_d = \frac{102 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = \mathbf{1,02}$$

No período de junho a novembro, fizeram-se as análises conforme descrito nos procedimentos citados anteriormente, e os resultados obtidos estão representados nos gráficos abaixo.

Nesta pesquisa, o cálcio e o magnésio apresentaram o mesmo comportamento (concentração dos íons) em relação à variação temporal e espacial, sendo que ambos os parâmetros exibiram maior concentração na estação seca.

A variação espaço-temporal é representada na Figura 24 e Figura 25 (página 49):

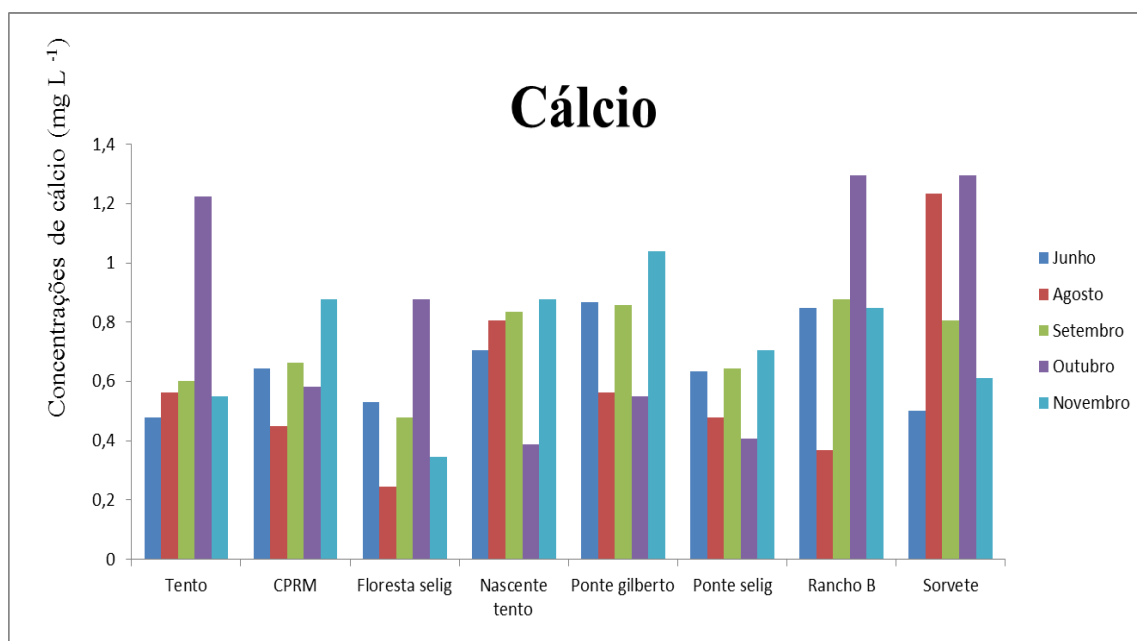


Figura 24 – Concentrações de cálcio determinadas

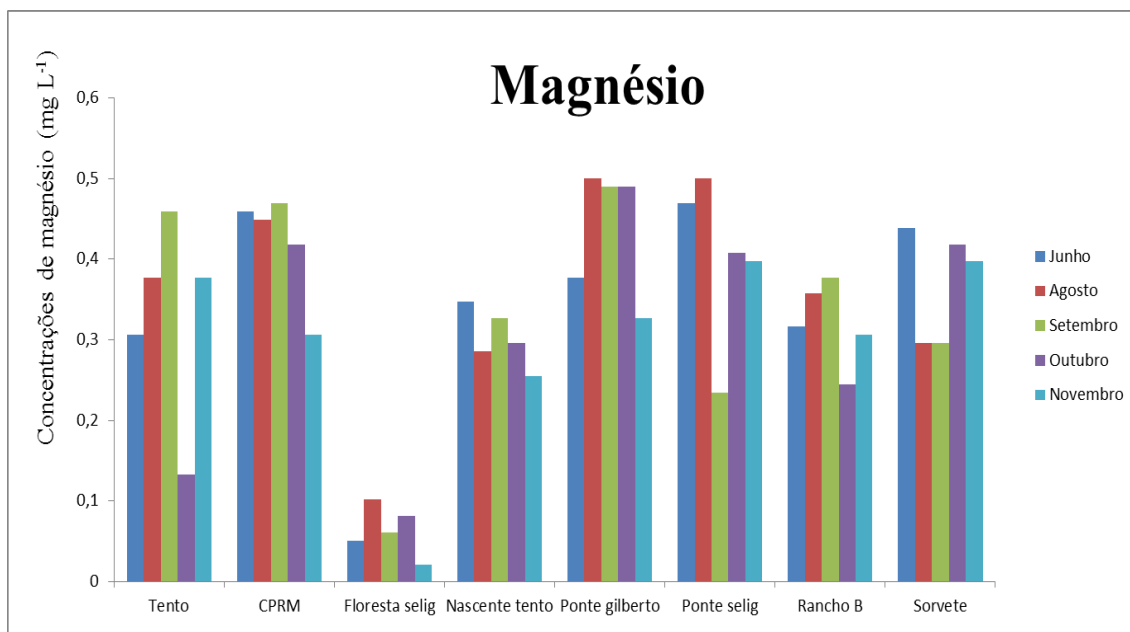


Figura 25 - Concentrações de magnésio determinadas

O Ponto de coleta Floresta Selig apresentou menores valores de cálcio e magnésio como pode-se observar na Figura 24 (página 48) e Figura 25, pois está localizado em área florestal, afastado de ações antropogênicas, sofrendo apenas influência da matéria-orgânica em contato com a água.

Os demais pontos, no geral, sofrem grande influência de agricultura, efluentes domésticos, fertilizantes, apresentando então maiores valores de cálcio e magnésio na amostra de água analisada.

Quanto à qualidade das águas investigadas para fins de consumo humano, não existe, até o presente, evidências de que a dureza produza transtorno de ordem sanitária, ao contrário, alguns estudos sinalizam para uma menor incidência de doenças cardíacas em áreas onde as águas apresentam maior dureza (VON SPERLING, 1996). No entanto, segundo a Portaria 518, de 25 de março de 2004 – ANVISA – MS e Resolução 396/2008 do CONAMA, o limite máximo de dureza total em água potável é de 500 mg L⁻¹, indicando portanto, que neste requisito, as águas superficiais locais estão de acordo com as normas citadas.

6.2 Correlação dos parâmetros analisados

Tomou-se como base, a resolução CONAMA 357/05, para análise dos parâmetros e tentativa de identificação da classe das águas da Bacia estudada.

Tabela 6 – Resolução CONAMA 357/05

Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
OD	≥ 6,0	≥ 5,0	≥ 4,0	-
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Turbidez	≤ 40	≤ 100	≤ 100	-

a) OD e T

Foram tomados como base dois pontos amostrais: aquele situado em ambiente florestal e a área de nascente, que são locais que sofrem menor influência das ações antropogênicas.

Hounslow (1995) estabelece que, para águas naturais não poluídas as concentrações ficam próximas de 9,1 mg/L a uma temperatura de 20 °C. Nesse sentido foi tomado primeiramente as médias aritméticas dos valores de todas as amostragens de OD no Ponto 4 - Floresta Selig, resultando em 8,29 mg/L (Tabela 7, página 51), sendo que a média de temperatura para tal ponto é de 22 °C (Tabela 8, página 51).

Com relação à área de nascente, o P6 (Nascente Tendo), não apresentou a média de OD satisfatória, visto que foi de 6,79 mg/L (Tabela 7, página 51) a uma média de temperatura de 22,5°C (Tabela 8, página 51).

Tabela 7 – Resultados para Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)

Meses	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Fevereiro	7,99	8,21	7,4	-	7,30	-	-	-
Março	7,88	7,65	6,84	6,73	7,26	7,51	7,50	7,04
Maio	8,54	8,61	9,20	9,23	9,09	8,10	8,06	9,13
Junho	8,67	8,48	8,86	8,73	8,89	7,90	8,38	8,19
Agosto	8,69	8,63	9,44	9,53	9,30	8,37	8,73	8,80
Setembro	8,18	8,08	7,90	8,54	7,92	5,56	5,62	8,02
Outubro	7,24	7,05	6,88	7,39	6,83	4,27	4,51	7,28
Novembro	7,14	7,33	7,64	7,87	8,07	5,82	6,5	7,12
CONAMA	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Média	8,04	8,01	8,02	8,29	8,08	6,79	7,04	7,94

Tabela 8 – Temperaturas (°C) dos pontos de coletas

Meses	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Fevereiro	24,00	25,60	27,60	-	27,60	-	-	-
Março	26,00	23,50	28,90	24,80	28,90	22,90	22,90	27,20
Maio	20,50	19,00	17,90	17,60	19,20	18,70	20,20	18,00
Junho	23,30	22,60	18,30	20,30	17,90	21,30	18,60	20,70
Agosto	20,20	20,90	16,30	16,90	16,60	17,90	18,80	18,80
Setembro	24,20	24,50	22,40	22,40	24,90	22,10	23,40	24,50
Outubro	28,80	29,70	30,00	28,00	31,10	31,10	31,10	29,70
Novembro	29,70	27,90	24,70	23,80	21,20	23,20	25,10	26,10
Média	24,6	24,2	23,3	22,0	23,4	22,5	22,9	23,5

A concentração de oxigênio presente na água vai variar de acordo com a temperatura do meio. Águas com temperaturas mais baixas têm maior capacidade de

dissolver oxigênio; já em maiores altitudes, onde é menor a pressão atmosférica, o oxigênio dissolvido apresenta menor solubilidade.

Percebe-se que o OD obteve maior concentração no período de maio a setembro, meses dos quais há médias de temperaturas mais baixas, sendo o contrário também percebido nestas análises.

O valor mínimo de oxigênio dissolvido (OD) para a preservação da vida aquática, estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 de Classe 3 é de 4,0 mg/L, mas existe uma variação na tolerância de espécie para espécie.

De maneira geral, valores de oxigênio dissolvido menores que 2 mg/L pertencem a uma condição perigosa, denominado HIPOXIA, ou seja, baixa concentração de Oxigênio dissolvido na água.

Apesar de não ter sido verificado valores de OD inferiores a 2,0 mg/L (Tabela 7, página 51), o que ocasiona a morte de peixes, a água apresentou odor desagradável no P7 (Canal do Tendo) e no P2 (Estação CPRM) no mês de junho, o que por sua vez pode ter sido atribuído a descarga de efluentes domésticos na água.

Tendo em vista o padrão estabelecido pela Resolução Conama nº 357/2005 para Classe 3, constatou-se que todas as médias de oxigênio dissolvido (Tabela 7, página 51) estão de acordo com a legislação.

Todavia, nos meses de setembro e outubro o P6 e P7 se encontraram abaixo, atribuindo essa condição à influência da temperatura e da presença de acumulação de matéria orgânica, que ao ser decomposta, diminui o nível de OD (figura 26, página 53).

A elevação acentuada da temperatura aquática pode ser provocada por despejos industriais e usinas termoeletricas. (CETESB, 2009).

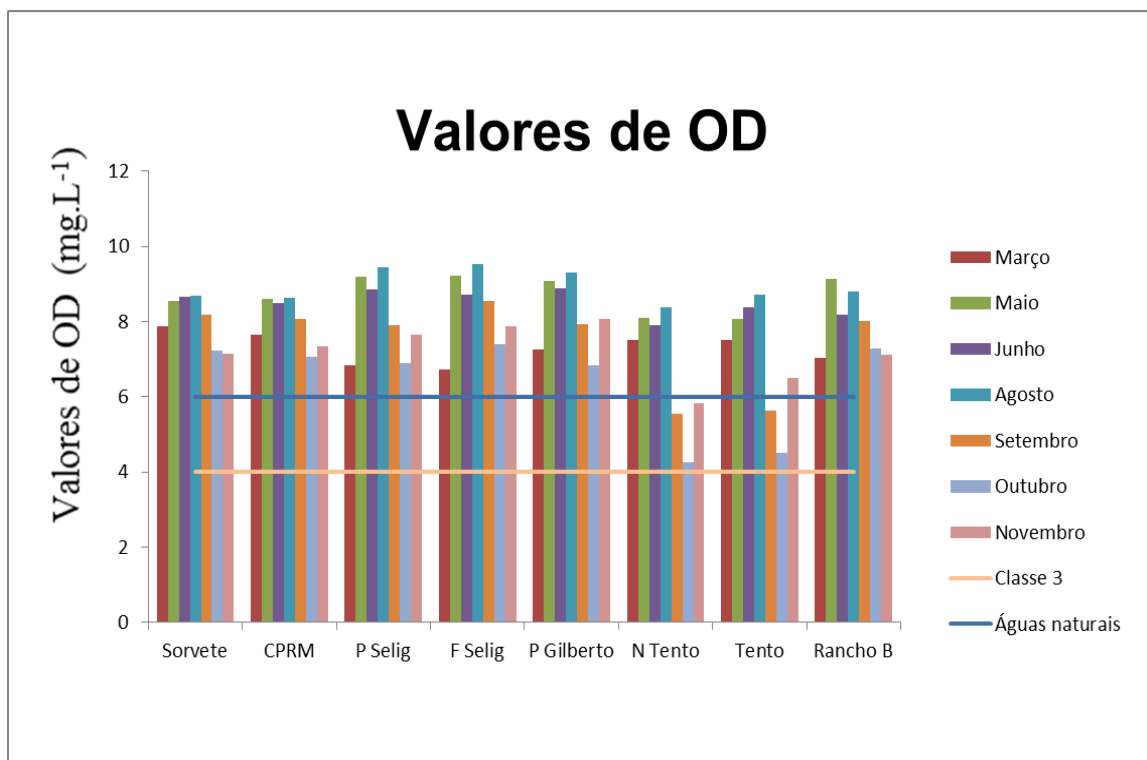


Figura 26 - Concentração de OD nos pontos amostrais de acordo com a variação espaço-temporal.

b) OD, vazão e precipitação

Em relação à variação de OD, conforme as variações na sazonalidade, observou-se que nas três estações amostrais (Figuras 27e 28, página 54 e Figura 29, página 55), quando ocorreu uma diminuição na vazão e na precipitação, foi gerado um aumento do OD na estação seca. Já na estação chuvosa observou-se o contrário, uma menor concentração de OD. Estas informações abrangem apenas as três estações abordadas, em virtude destes dados serem produzidos somente nestes pontos.

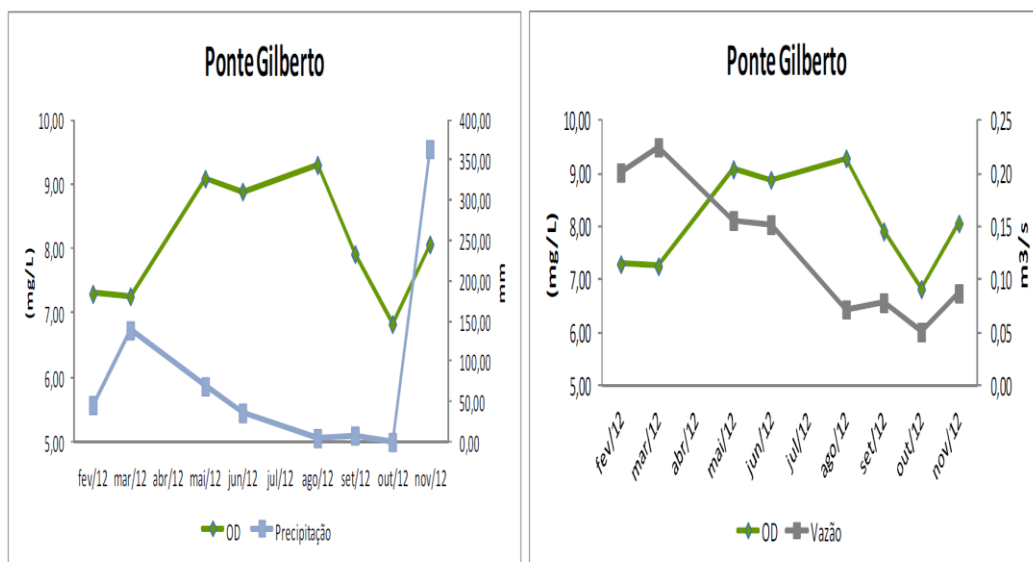


Figura 27 - Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Ponte Gilberto (ARAÚJO, 2013).

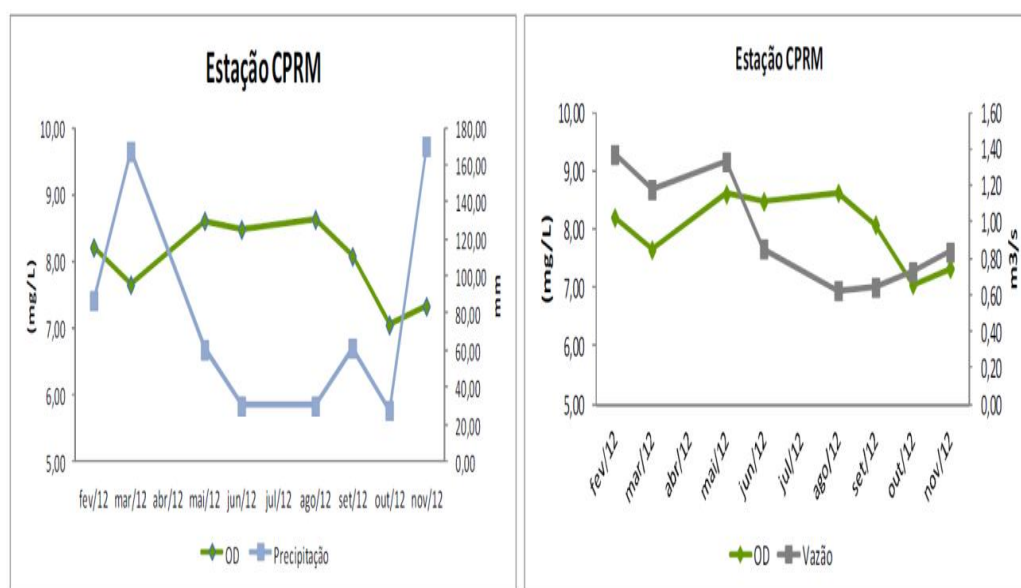


Figura 28 – Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Estação CPRM (ARAÚJO, 2013).

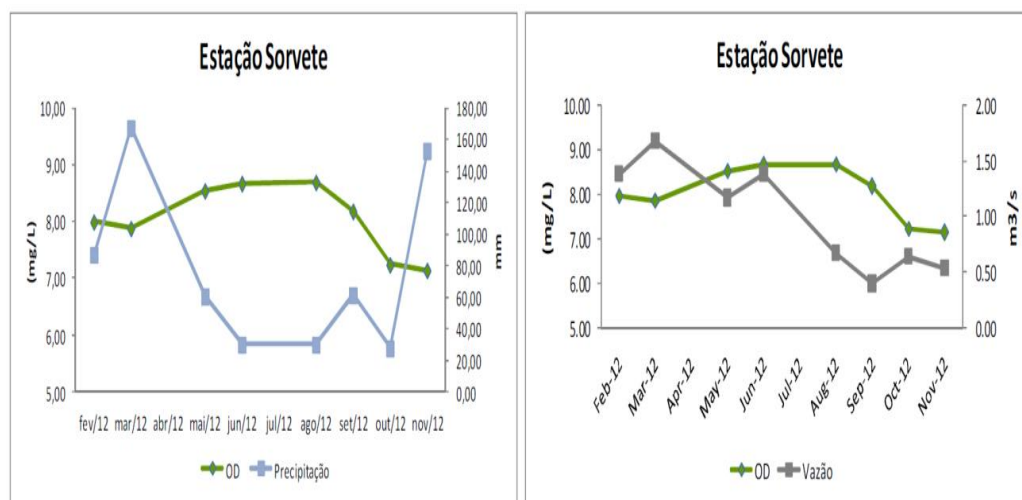


Figura 29 - Variação de OD com precipitação e vazão no ponto amostral Estação Sorvete (ARAUJO, 2013).

c) pH

O pH da água pode ser alterado pela introdução de resíduos e possui grande relevância no equilíbrio dos ecossistemas aquáticos naturais, visto que a concentração de H^+ na água contribui para a precipitação dos metais, atacando os minerais das rochas, solos e sedimentos, provocando a lixiviação ou solubilização dos constituintes presentes (BAGGIO, 2008). Um valor de pH baixo torna a água corrosiva; águas com pH elevado tendem a formar incrustações nas tubulações; a vida aquática depende do pH, sendo recomendável a faixa de 6 a 9 (CONAMA 357/2005).

Tabela 9 - Valores de pH encontrados nos pontos amostrais

Meses	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Fevereiro	7,27	7,1	7,18	-	7,06	-	-	-
Março	6,71	6,82	7,06	7,99	6,98	6,46	6,47	6,79
Mai	7,18	6,85	6,56	6,47	6,97	6,37	6,39	6,12
Junho	7,05	6,99	6,59	6,38	6,24	6,54	6,48	6,82
Agosto	9,94	6,77	5,45	6,74	6,85	6,28	6,62	6,31
Setembro	7,22	6,50	7,15	6,69	7,14	6,13	6,71	6,96
Outubro	7,29	7,11	7,25	6,39	7,14	5,97	6,58	7,03
Novembro	7,24	7,21	6,86	6,51	6,81	6,03	6,60	6,81
Média	7,49	6,92	6,76	6,74	6,90	6,25	6,55	6,69

Em relação a média aritmética (Tabela 9, página 55) nenhum ponto amostral ultrapassou tal determinação, porém na constata-se que no mês de agosto na Ponte Selig (P3) esse valor ficou abaixo do que o recomendável.

Este valor deve-se a presença de classes de solos distróficos, de vegetações que se decompõem e produzem os ácidos húmicos, das atividades antrópicas, que fazem uso acentuado dos insumos químicos, bem como a estação seca, que contribui para que o canal esteja no nível de base e essa química tenha menor potencial de diluição na água.

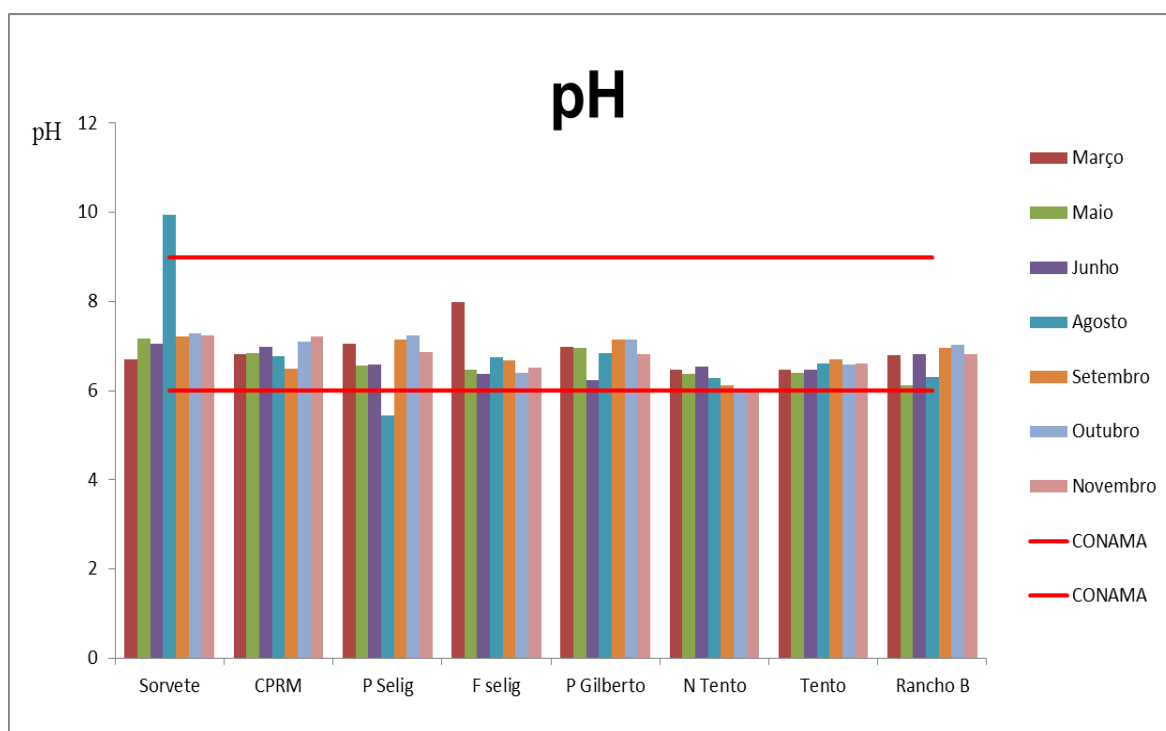


Figura 30 – Relação de valores de pH encontrados e valor recomendável.

d) Turbidez

A medida de turbidez foi realizada do mês de setembro a novembro.

A Resolução CONAMA 357/05 estabelece que a turbidez não pode ultrapassar de 100 unidades (UNT) para Classe 3 e Classe 2; já para Classe 1 não pode ultrapassar de 40 (UNT).

Podemos observar na Figura 31 (página 57) que P1 (com exceção do mês de novembro) e P2 ultrapassaram esse limite para Classe 1, os quais se devem a intensa atividade agrícola da região.

Em relação à Classe 3 e Classe 2, todos os pontos estão dentro do limite estabelecido, os quais não ultrapassaram 100 UNT (CONAMA 357/05).

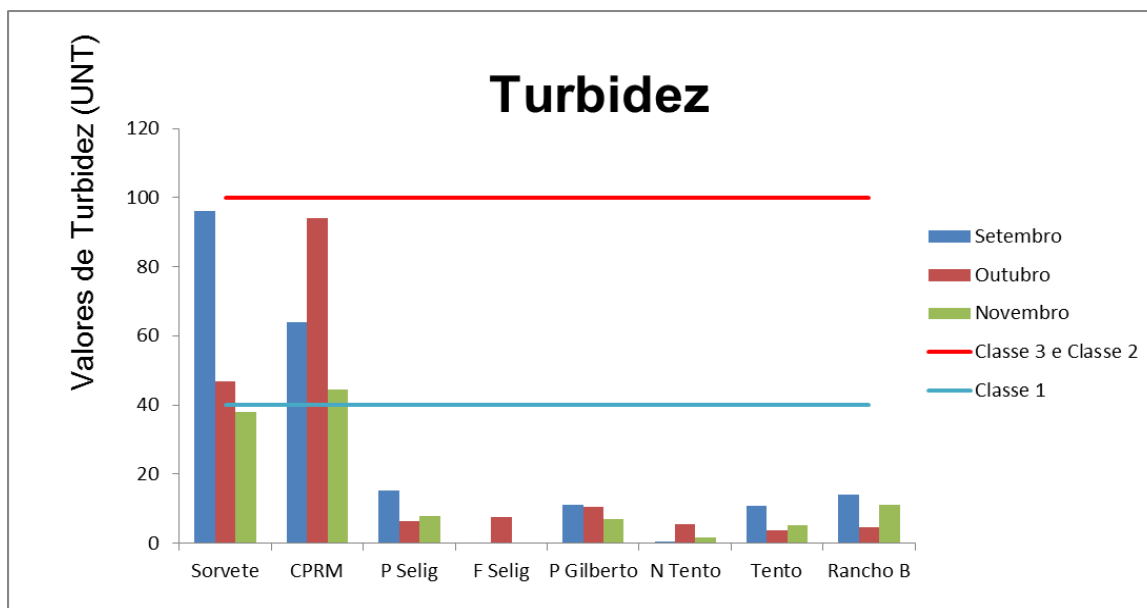


Figura 31 – Valores de turbidez nos pontos amostrais de acordo com a variação espaço-temporal.

Os outros pontos amostrais não ultrapassaram tal limite, o que pode ser influência do aumento da vazão no período seco em tais pontos.

Nota-se que P4 apresentou os menores valores de condutividade, o qual deve-se a sua localização afastada de atividades agrícolas e ações antropogênicas.

e) Condutividade

A condutividade elétrica começou a ser realizada somente a partir do mês de maio/2012, em função do equipamento ter apresentado problemas nos meses antecedentes.

Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água.

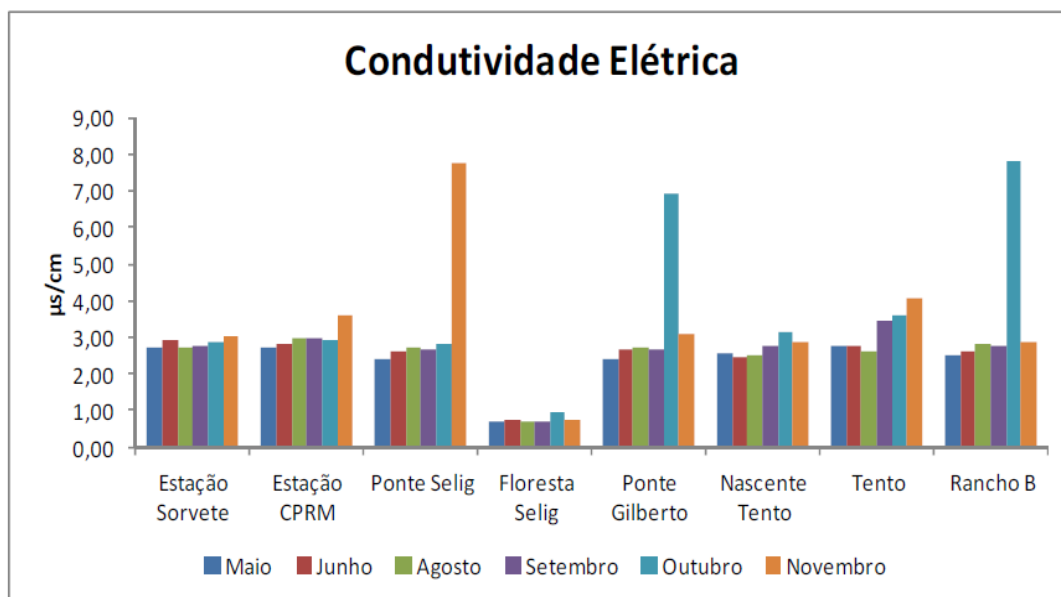


Figura 32 – Valores de condutividade encontrados nas amostras (ARAUJO, 2013).

Como citado anteriormente, níveis excedendo $100 \mu\text{S/cm}$ indica ambientes impactados.

Pode-se observar na Figura 32 que o máximo valor obtido foi de aproximadamente $8 \mu\text{S/cm}$, referente ao P3 (Ponte Selig), o qual é um ponto amostral com intensa atividade agrícola, como definido inicialmente. O mínimo encontrado foi $0,67 \mu\text{S/cm}$ do P4 (Floresta Selig), o qual é um ponto amostral situado em área florestal, na qual não há ações antropogênicas.

O uso do solo na bacia é em grande parte destinado à agricultura comercial, conseqüentemente, há carreamento desta carga para os cursos hídricos, aumentando a concentração de sólidos dissolvidos, e por sua vez, os valores de condutividade elétrica.

Segundo Oliveira (2007), estudos apontaram o aumento dos valores de condutividade elétrica na bacia durante o período chuvoso, o que podemos observar em P1, o qual teve um aumento de condutividade juntamente com o aumento da vazão.

6.3) Análise estatística

Calculou-se as médias e desvio padrão relativos dos dados de dureza determinados, para medir a precisão e confiabilidade do método.

Tabela 10 – Análise estatística dos dados

Médias	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Junho	0,4794	0,6426	0,5304	0,7038	0,867	0,6324	0,8466	0,4998
Agosto	0,561	0,4488	0,2448	0,8058	0,561	0,4794	0,3672	1,2342
Setembro	0,6018	0,663	0,4794	0,8364	0,8568	0,6426	0,8772	0,8058
Outubro	1,224	0,5814	0,8772	0,3876	0,5508	0,408	1,2954	1,2954
Novembro	0,5508	0,8772	0,3468	0,8772	1,0404	0,7038	0,8466	0,612
Médias	0,6834	0,6427	0,4957	0,7222	0,7752	0,5732	0,8466	0,8895
Desvio padrão	0,3054	0,1557	0,2409	0,1977	0,2131	0,1240	0,6574	0,3604
Desvio padrão relativo	0,45	0,24	0,48	0,27	0,27	0,22	0,78	0,40
CV	45 %	24 %	48 %	27 %	27 %	22 %	78 %	40 %

O desvio padrão relativo mede a precisão da média dos resultados. Quanto menor o desvio padrão relativo for, mais precisa a medida é.

Segundo Zamberlan , o desvio padrão relativo (em percentagem), é classificado da seguinte forma:

- $CV \leq 20\%$ = amostra homogênea
- $CV > 20\%$ = amostra heterogênea.

Logo, quanto maior o valor de CV, maior a dispersão dos dados, e quanto menor o CV, menor a dispersão.

Os valores de CV obtidos em todos os pontos, são maiores que 20 %, os quais demonstram que as amostras são heterogêneas. Isso se deve à grande diversidade e intensa mudança de plantios na região de, o qual interfere na qualidade da água.

P6 foi o que apresentou menor CV, mesmo este sendo acima de 20 %. Este ponto é localizado em uma nascente, a qual não sofre tanta influência de atividades agrícolas, como os outros pontos. O P7 foi o que apresentou maior desvio padrão relativo, ou seja, seus dados são menos precisos. Esse ponto sofre grande influência de atividades agrícolas com uso de agrotóxicos e o curso hídrico referente ao ponto amostral é receptor de efluentes líquidos domésticos e grande quantidade de lixo, apresentando em algumas coletas um forte odor.

De acordo com a HACH company, esse método possui precisão e sensibilidade de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 11 – Precisão do método

Programa	95% de confiança	Sensibilidade (alteração da concentração por 0,01 de mudança na absorvância)
220 (Cálcio)	(0,1 mg L ⁻¹) - Média + (0,1 mg L ⁻¹)	0,05 mg L ⁻¹
225 (Magnésio)	(0,08 mg L ⁻¹) - Média + (0,08 mg L ⁻¹)	0,02 mg L ⁻¹

7. Conclusão

Os resultados obtidos foram satisfatórios, conseguindo determinar as concentrações de dureza total da água nos 8 pontos da Bacia do Córrego Sujo, analisando e correlacionando com outros parâmetro da água.

Em relação à sazonalidade, não foi possível estabelecer um padrão comum a todos os elementos em função do período chuvoso ou de estiagem, todavia na análise feita de cada parâmetro isoladamente, ficou evidente uma distribuição da concentração na variação temporal.

Observou-se também que os resultados de qualidade de água estão fortemente relacionados às variáveis litológicas, a hidrodinâmica da bacia e ao uso que se faz do solo e não foi possível determinar a classe da água de acordo com a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, pois além de precisar analisar mais parâmetros, todos os parâmetros precisam obedecer tais limites de acordo com a classe determinada.

Em relação ao método utilizado, este atendeu à necessidade de determinação dos íons desejados nas amostras de água com simplicidade e curto tempo. Porém, erros podem estar associados aos resultados, devido a não confiabilidade da curva de calibração que já vem internamente no equipamento, a qual pode sofrer desvios com o passar do tempo.

8. Referências bibliográficas

ARAÚJO, I. S. **Análise das mudanças da cobertura vegetal, uso do solo e da água na agricultura irrigada – Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis (RJ)**. Trabalho de conclusão de curso graduação em Geografia. Rio de Janeiro: UFRJ, 2009. 40 p.

ARAUJO, P. C. **Respostas hidrogeoquímicas da qualidade da água na bacia do córrego sujo, Teresópolis (RJ)**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geografia na Área de Concentração de Planejamento e Gestão Ambiental) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ASSUMPCÃO, R.M.V & MORITA,T. **Manual de soluções, Reagentes e Solventes**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. p.9-12; 21-24 e 77, 1968.

BAGGIO, H. F. **Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente na bacia do Rio do Formoso, município de Buritizeiro – MG**. Tese de Doutorado em Geologia. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 234p.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: W.H. Freeman and Company, 2002.557p.

BARTRAM, J., BALANCE, R. (Org.) **Water Quality Monitoring: A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes**. London: United Nations Environment Programme, 1996. 383p.

BRAGA, B. et al. **Introdução a engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n° 518 de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. 26 de março de 2004, p. 266-270.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 22 março. 2014.

BRUM, L.B.; ARAÚJO, F.V.; CORTES., M.M. & AVELAR, A.S. - **Análise do Uso da Água pela Agricultura Irrigada na Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis (RJ)**, Anais do XIII Simp. Bras. Geog. Física Aplicada, Viçosa (MG), 2009. pp 183-198

CEFET QUÍMICA. **Apostila de Análise instrumental - Espectrofotometria**. Disponível em: < <http://www.ifrj.edu.br/>>. Acesso em: 15 março. 2014.

CETESB. Variáveis de qualidade das águas. Disponível em: <<http://www.cetesb.org.br>>. Acesso em: 02 de março. 2014.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais**. São Paulo: Edgard Büchler, 1999. 236p.

COELHO NETTO, A. L. **Hidrologia de encosta na interface com a Geomorfologia**. In. GUERRA, A.J.T. 1994. 472 p.

CONNELL, D. W. **Basic concepts of environmental chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 1997. 506p.

COTTA, A. J. B. **Introdução aos Métodos Espectroscópicos**. Disponível em: < <http://www.ceunes.ufes.br/> >. Acesso em: 9 março. 2014

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2012. 223p.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Resources Management and Environment Department**. Disponível em: <<http://www.fao.org/>>. Acesso em 03 fevereiro. 2014.

GALAL-GORCHEV, H. et al. Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. *Ann Ist Super Sanita*, v.29, n.2, 1993. p.335-345.

GIGANTE, A. C.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. **Determinação espectrofotométrica de ácido glicólico com ácido cromotrópico assistida por forno de micro-ondas**. *Eclét. Quím.* vol.27, São Paulo, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000100019>. Acesso em 07 fevereiro. 2014.

GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B. (Orgs.): **Geomorfologia: uma atualização de bases e conceitos**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1994. p. 93-148.

HACH COMPANY. **Water Analysis Handbook**. Fifth Edition, 2008. 1700p.

HAGEMANN, S. E.; et al. **Monitoramento dos resíduos sólidos veiculados através da drenagem urbana**. In: XIX Jornada Acadêmica Integrada, 2004, Santa Maria. XIX Jornada Acadêmica Integrada. Santa Maria: UFSM, v.1. p.1, 2004.

HELMENSTINE, A. M. Disponível em: <<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---E/EDTA.htm/>>. Acesso em: 20 fevereiro. 2014.

HOUNSLOW, A. W. **WaterQuality Data: AnalysisandInterpretation**. **CRC Lewis Publishers**, Boca Raton, p. 86-87, 1995.

JOHNSON, L.B., RICHARDS, C., HOST, G.H., ARTHUR, J.W. **Landscape influences on water chemistry in Midwestern stream ecosystems.** *Freshwater Biology*, n. 37, p. 193-208.1997.

KOBAL,J.J. e SARTORIO, L. – **manual de análise quantitativa convencional.** Ed. Moderna – S. Paulo – 1980.

LAGGER, J. R. et al. **La importancia de la calidad del agua em producción lechera.** *Veterinaria Argentina*, Buenos Aires, v.27, n.165, p.346-354, 2000.

MAGALHÃES Jr., A. P. **A situação do monitoramento das águas no Brasil – Instituições e Iniciativas.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, vol.5, n. 3, p. 113-115, jul./set. 2000.

MARCONATO, J. C. et al. **Solução-tampão: Uma proposta experimental usando materiais de baixo custo.** *Química Nova na escola*, v.20, 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/>>. Acesso em: 10 fevereiro. 2014.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Vogel, Análise química quantitativa.* 6ª edição. LTC, Rio de Janeiro, 2002, 462p.

MEYBECK, M. **River water quality: global changes, time and space variabilities, proposal for some redefinitions.** *Stuttgart, Verh. Internat. Verein. Limnol.* p.: 81 – 96. 1996.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental.** Rio de Janeiro: ABES, 1997. 292p.

NUNES, M.C. **Influência da água de irrigação na qualidade das hortaliças cultivadas na Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis, RJ.** Dissertação de Mestrado em Ciências de Alimentos. Rio de Janeiro: UFRJ, 2011.

OLIVEIRA, E. S. **Indicadores Geoambientais de Qualidade das Águas da Bacia do Córrego Sujo, Médio Vale do Rio Paraíba do Sul, Teresópolis (RJ)**. Tese de Doutorado em Geociências. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 2007. 150p.

OLIVEIRA, A. S.; COELHO, E. F. C. **Irrigação e Recursos Hídricos**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br>>. Acesso em: 06 março. 2014.

PIVELI, Roque Passos; KATO, Mário Takayuki. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Abes, 2012. 285 p.

POHLING, Rolf. **Reações Químicas na Análise de Águas**. Fortaleza: Arte Visual, 2009. 334 p.

Política Nacional dos Recursos Hídricos, Lei n.º 9433, 08 de janeiro de 1997.

Disponível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 10 fevereiro. 2014.

RUMP, H. H. **Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water, and Soil**. Frankfurt: Wiley-VCH, 1999. 190p.

SANTOS, I. *et al.* **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2001. 372p.

SCHIAVETTI, A. **Informações ambientais sobre os parâmetros do kit de análise de água**. São Paulo, 2000. Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/>>. Acesso em: 25 abril. 2014.

SILVA, L. **Química Analítica Avançada - Volumetria de Complexação**. Juiz de Fora: UFJF, 2011. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-6-PG-Volumetria-de-complexa%C3%A7%C3%A3o-2S-ParteI_2011-_vers%C3%A3o-alunos.pdf>. Acesso em: 05 abril. 2014.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª Ed. Thomson, São Paulo, 2006, 999p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WHO/UNICEF, 2006. **Protecting and promoting human health. In: water, a shared responsibility**. The UN Water Development report 2, UNESCO, Paris. p. 202-240.

ZAMBERLAN, E. S. **Interpretação desvio padrão**. Disponível em: <<http://academicosmedicina.files.wordpress.com/2011/05/interpretac3a7c3a3o-desvio-padrc3a3o.doc>>. Acesso em 2 fevereiro. 2014.

ZUIN, V.G.; IORIATT, M. C. S.; MATHEUS, C.E. **O Emprego de Parâmetros Físicos e Químicos para a Avaliação da Qualidade de Águas Naturais**. Quím. vol.31, N° 1, São Paulo, 2009. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_1/02-QS-5507.pdf>. Acesso em 12 fevereiro. 2014.