

CAPÍTULO 7 - ÁGUA

Ana Cândida Primavesi¹
Alúcio G. de Andrade²
Bruno José Rodrigues Alves³
César de Rosso⁴
Edyr M. Batista⁵
Hélio Teixeira Prates⁶
Fábio R. Ortiz⁷
Jomar Mello⁷
Marcos Roberto Ferraz⁸
Nirceu W. Linhares⁹
Pedro L.O. de A. Machado², coordenador
Regina Moeller¹⁰
Rita de Cássia Souza Alves¹¹
William Marra Silva¹²

1. INTRODUÇÃO

A água é material vital para a agricultura. Assim, a análise desse recurso natural tem sido conduzida em diversos laboratórios da Embrapa, visando conhecer suas características químicas antes de utilizá-la para os mais variados fins. Além disso, o interesse em analisar a água vem crescendo ultimamente com a necessidade de se proteger o ambiente de determinado tipo de poluição ou degradação (GREENBERG ET AL., 1992; HUNT & WILSON, 1995). Aqui são apresentados e descritos os procedimentos mais comumente adotados nas Unidades da Embrapa.

2. pH

2.1. Princípio

O pH de uma solução se baseia na atividade dos íons de hidrogênio presentes na solução e é definido como $-\log [H^+]$.

¹Embrapa Pecuária Sudeste; ²Embrapa Solos; ³Embrapa Agrobiologia; ⁴Embrapa Meio Ambiente; ⁵Embrapa Acre; ⁶Embrapa Milho e Sorgo; ⁷Embrapa Soja; ⁸Faculdade de Zootecnia e Engenharia

2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Potenciômetro.

Eletrodo de vidro combinado.

2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) padrão de pH = 4,01 (ou tampão 4,01): uso de solução comercial ou, em béquer, pesar exatamente 1,4189 g de Na_2HPO_4 (previamente seco) e 1,3601 g de KH_2PO_4 . dissolvê-los em água e, em balão volumétrico, completar com água destilada até 1 l. manter sob refrigeração (4°C).
- b) padrão de pH = 7,00 (ou tampão 7,00): uso de solução comercial ou, em béquer, pesar exatamente 5,1054 g de ftalato ácido de potássio ou biftalato de potássio. dissolvê-lo em água e, em balão volumétrico, completar com água destilada até 1 l. manter sob refrigeração (4°C).
- c) solução de KCl, 3 mol l⁻¹, saturada com AgCl: dissolver 22,363 g de cloreto de potássio em cerca de 80 ml de água destilada e adicionar cerca de 0,07 g de nitrato de prata (AgNO_3) e completar para 100 mL. Ocorre a formação de um precipitado. Guardar em ambiente escuro.

2.4. PROCEDIMENTO

- Lavar o eletrodo com água destilada, usando depois um papel absorvente para retirar a água, sem atritar o papel no eletrodo.
- Calibrar o potenciômetro com os padrões de pH, de acordo com normas do fabricante do equipamento.
- Transferir parte da amostra para um béquer, evitando a agitação da amostra (para evitar a formação de um precipitado).

de Alimentos, USP; ⁹Embrapa Cerrados; ¹⁰Embrapa Amazônia Oriental; ¹¹Embrapa Roraima;
¹²Embrapa Agropecuária Oeste

OBSERVAÇÕES

- 1. Remova a tampa que cobre o respiro apenas durante a medida, mantendo-o tampado quando em repouso.*
- 2. O nível da solução do eletrodo de referência deve ser mantido próximo ao respiro (0,5 – 1 cm abaixo). Completar, se necessário, com KCl a 3 mol L⁻¹ saturado com AgCl.*
- 3. A resposta do eletrodo deve ser superior a 95% da resposta teórica. Alguns aparelhos fornecem a estabilidade do eletrodo (“drift”) e valores aceitáveis estão na faixa de ± 2 mV/min.*
- 4. Amostras que contém sulfeto tendem a afetar o diafragma (que faz contato elétrico entre o eletrodo de referência e a solução); quanto menor for o teor de sais dissolvidos, mais lenta será a resposta do eletrodo.*

3. CÁLCIO E MAGNÉSIO

3.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na determinação de teores de cálcio e de magnésio dissolvidos em amostras de água, em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Espectrofotômetro de absorção atômica.

3.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução de lantânio a 10%: pesar em béquer 117 g de óxido de lantânio (La₂O₃), umedecer com água e adicionar aos poucos 500 mL de HCl concentrado, em capela. Após esfriar, completar o volume com água para 1 L.

3.4. PROCEDIMENTO

- As determinações são efetuadas em espectrofotômetro de absorção atômica. Em 10 mL das amostras e da curva de calibração (0,0 e 1,0 mg L⁻¹ de Ca e Mg) é adicionado 1 mL da solução de lantânio a 1,1%, resultando em concentração final de 1.000 mg L⁻¹ de La nos extratos de leitura. Os resultados são expressos em mg L⁻¹.

4. SÓDIO E POTÁSSIO

4.1. PRINCÍPIO

Quando uma solução que contém diversas substâncias é atomizada e as minúsculas partículas da solução são projetadas sobre uma chama, há excitação dos átomos, isto é, há deslocamento de certos elétrons a níveis energéticos mais elevados; quando os átomos voltam ao seu nível energético natural, há emissão da energia absorvida na forma de radiação. Os átomos excitados do elemento de interesse emitem luz em certos comprimentos de onda discretos e característicos do elemento. A radiação de comprimento de onda de interesse é separada da radiação emitida remanescente e sua intensidade é medida. Essa medida de intensidade pode ser relacionada diretamente com a concentração do elemento de interesse, comparando-se a intensidade medida com uma curva de calibração.

4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Fotômetro de chama.

Vidrarias.

Pipetas volumétricas.

4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

a) Água destilada e desionizada.

b) Solução 1000 mg L⁻¹ de potássio: dissolver 1,9067 g de KCl, p.a., seco em estufa a 100°C por 2 h, e completar o volume a 1000 mL com água. Armazenar em frasco de polietileno sob refrigeração.

c) Curva de calibração de potássio: em balões volumétricos de 100 mL, transferir 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mL da solução 1000 mg L⁻¹ K, completando o volume com água desionizada. Essas soluções contêm, respectivamente, 0,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0

mg.L⁻¹ de K.

- d) Solução 1000 mg L⁻¹ de sódio: dissolver 2,5421g de NaCl, p.a., seco em estufa a 100°C por 2 h, completando o volume a 1000 mL com água. Armazenar em frasco de polietileno sob refrigeração.
- e) Curva de calibração de sódio: em balões volumétricos de 100 mL, transferir 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mL da solução 1000 mg L⁻¹ Na, completando o volume com água desionizada. Essas soluções contêm, respectivamente, 0,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 mg.L⁻¹ de Na.

4.4. PROCEDIMENTO

A determinação de Na e K deverá ser realizada diretamente nas amostras de água. Calibrar o fotômetro de chama com os pontos 0 e 20 mg L⁻¹ de K da curva de calibração. Quando da estabilização do aparelho, iniciar as leituras da curva de calibração e das amostras. O mesmo procedimento deverá ser feito para a determinação de Na.

Observações:

- 1. Os teores de Na e K nas amostras são obtidos a partir da relação entre a porcentagem de emissão x concentração.*
- 2. Para facilitar o trabalho, pode-se preparar curva de calibração mista (K e Na).*
- 3. O espectrômetro de absorção atômica deverá ser preferencialmente utilizado no modo "emissão". Porém, os custos serão mais elevados, em função da utilização de acetileno em lugar de propano (fotômetro de chama).*
- 4. ICP OES apresenta maior sensibilidade, podendo ser vantajoso seu emprego em caso de análises multielementares.*

5. ALCALINIDADE TOTAL

5.1. PRINCÍPIO

A alcalinidade total baseia-se na concentração total de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos dissolvidos e determinados por titulometria com solução-padrão de ácido clorídrico.

5.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Microbureta ou bureta de pistão.

5.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução de ácido clorídrico, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: em capela, diluir cerca de 4,2 mL de ácido clorídrico concentrado, em 100 mL de água destilada, e completar para 1 L.
- Solução indicadora de vermelho de metila: dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água destilada até 100 mL.
- Solução indicadora de fenolftaleína: dissolver 1 g de fenolftaleína em 60 mL de etanol p.a. e completar o volume para 100 mL com água destilada.
- Solução indicadora de alaranjado de metila: dissolver 0,2 g de alaranjado de metila em água destilada quente, esfriar, filtrar se necessário e diluir para 100 mL.

5.4. PROCEDIMENTO

- Padronização: lavar a microbureta internamente uma ou duas vezes com a solução de ácido clorídrico a ser padronizada. Pesar entre 0,08 e 0,1 g de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), anotando exatamente a massa pesada, e transferir quantitativamente para bquer de 50 mL usando cerca 20 mL de água destilada. Adicionar de 3 a 5 gotas de solução indicadora de vermelho de metila, manter com agitação moderada constante e titular até mudança de cor do amarelo para o rosa-claro. No caso de se utilizar bureta de 25 ou 50 mL, aumentar a massa de bórax para 0,4 a 0,5 g.
- A concentração do ácido (em mol L^{-1}) é dada pela equação:

$$C_{\text{HCl}} = M_{\text{borax}} \times 5,2433 / V_{\text{HCl}},$$

em que

M_{borax} = massa exata de bórax (g) e

V_{HCl} = volume de HCl gasto na titulação (mL).

- Determinação da alcalinidade total: em bquer de 250 mL, colocar alíquota de 100 mL de amostra e de 3 a 5 gotas de fenolftaleína. Se a solução ficar vermelha, titular até a viragem para incolor. Adicionar, então, de 3 a 5 gotas de alaranjado de metila e

continuar a titulação até a viragem do amarelo para o alaranjado. A alcalinidade total (expressa em mg L^{-1}) é calculada pela equação:

$$C = (5 \times 10^4 \times C_{\text{HCl}}/V_{\text{amostra}}) \times V_{\text{tit}},$$

em que

C_{HCl} = concentração da solução padrão do ácido clorídrico,

V_{amostra} = volume de amostra utilizado e

V_{tit} = volume total de ácido consumido na titulação.

OBSERVAÇÕES

- 1. Este parâmetro é usado, juntamente com o pH e a dureza da água, para avaliação de características corrosivas ou incrustantes da amostra.*
- 2. A padronização com bórax é mais prática do que com carbonato de sódio, pois nesta última é necessária uma etapa de aquecimento para eliminação do CO_2 formado.*
- 3. Variar o volume de amostra, se necessário.*
- 4. Para a determinação precisa em águas com alcalinidade abaixo de 200 mg L^{-1} de CaCO_3 , é recomendável o uso de métodos potenciométricos com detecção do ponto de inflexão pelo método de Gran, por exemplo, uma vez que nesse caso o pH do ponto de inflexão (ponto final ou ponto de viragem) é função da própria alcalinidade do meio.*

6. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

6.1. PRINCÍPIO

A condutividade elétrica é a medida da capacidade da solução de conduzir corrente

6.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Condutivímetro e célula condutivimétrica (eletrodos).

6.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Solução de referência de KCl, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 0,7456 g de cloreto de potássio (seco por um noite a 110°C e guardado em dessecador até atingir a temperatura ambiente) em água destilada e diluir para 1 L. Esta solução tem condutividade elétrica de $1,42 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ a 25°C .

6.4. PROCEDIMENTO

- Calibração do aparelho: colocar a célula condutivimétrica em um pequeno béquer que contenha a solução de referência de KCl e esperar a estabilização da leitura (cerca de 20 seg). Para condutivímetros com compensação manual de temperatura, medi-la e ajustar o aparelho para a temperatura correspondente. Ajustar o aparelho para a condutividade da solução de referência.
- Determinação da condutividade elétrica: colocar a célula condutivimétrica recém-lavada com água destilada em um pequeno béquer que contenha a amostra, esperar a estabilização do sinal e fazer a leitura diretamente.

OBSERVAÇÕES

- 1. Quando não estiver sendo utilizada, a célula deve ser mantida em água destilada.*
- 2. Para o uso de solução de referência de KCl em outra concentração, deve ser consultada uma tabela para verificação da condutividade elétrica dessa nova solução, uma vez que a correlação entre condutividade e concentração de KCl não é linear.*

7. OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

7.1. PRINCÍPIO

A determinação de oxigênio dissolvido baseia-se na oxidação de Mn(II) pelo oxigênio do ambiente, levando à formação de um precipitado de óxido de Mn(IV). Este é, então, redissolvido e reduzido pelo iodeto em meio ácido, formando iodo, sendo em seguida

quantificado com tiosulfato de sódio (método de Wincler).

7.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Frascos (150 – 300 mL) especiais para OD.

Microbureta ou bureta de pistão, com precisão igual a pelo menos $\pm 0,05$ mL.

7.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução de sulfato manganoso: dissolver 182,7 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou 200,7 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou 236,7 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em água destilada (recém-fervida) e diluir para 500 mL.
- b) Solução de iodeto-azida: dissolver 500 g de NaOH e 150 g de KI em cerca de 900 mL de água destilada, resfriar em banho de água ou gelo, adicionar 10 g de azida sódica (NaN_3) dissolvida em 40 mL de água destilada e diluir para 1 L. Descartar quando esta solução diluída e acidificada ficar azul com algumas gotas de solução de amido.
- c) Solução-estoque de tiosulfato, $0,25 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 62,05 g de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), acrescentar 1 mL de clorofórmio e diluir para 1 L.
- d) Solução de tiosulfato de sódio, $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$: retirar alíquota de 50 ml da solução-estoque de tiosulfato a $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, acrescentar 1 ml de clorofórmio e diluir para 1 l.
- e) Solução de amido: dissolver 0,5 g de amido num pouco de água destilada e adicionar a 50 ml de água destilada fervente. Manter o aquecimento até se obter solução límpida. Descartar a solução de amido quando se apresentar turva ou com fungos. Alternativamente, pode-se adicionar 0,1 g de ácido salicílico como preservativo.
- f) Solução-padrão de dicromato de sódio, $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 0,61218 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (previamente seco por 2 h e guardado em dessecador até esfriar) e completar para 1 L.
- g) Solução-padrão de iodato de potássio, $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 0,8917 g de iodato de potássio (KIO_3 seco a 120°C por 1 h) em água destilada e completar para 1 L. Manter em frasco de vidro âmbar e sob refrigeração.

7.4. PROCEDIMENTO

- Amostragem: a amostra de água é transferida de uma garrafa coletora (do tipo

Kermmerer ou Van Dorn) para o frasco de OD por meio de mangueira, imersa, sem muita agitação e deixando transbordar 2 a 3 vezes o volume do frasco. Adiciona-se 1 mL de solução de sulfato manganoso e 1 mL de solução de iodeto-azida. O frasco deve ser fechado sem guardar bolhas de ar.

- Padronização do tiossulfato de sódio:

Método 1 – com dicromato de potássio: dissolver 1 g de iodeto de potássio em erlemmeyer com 100 mL de água destilada e adicionar (com cuidado!) cerca de 1 mL de ácido sulfúrico concentrado (ou 20 mL de ácido sulfúrico a $1,8 \text{ mol L}^{-1}$) e 10 mL de solução-padrão de dicromato de potássio a $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, tampar e manter em repouso no escuro por 5 min. Adicionar mais cerca de 100 mL e titular com a solução de tiossulfato a ser padronizada até se obter solução amarelo-clara. Acrescentar algumas gotas de amido e continuar a titular até o desaparecimento da cor azul. Calcular a média do volume gasto (em mL) de duas ou três repetições:

$$N_{\text{efetiva}} = N_{\text{dicrom}} \times V_{\text{dicrom}}/V_{\text{gasto}} = 0,125/V_{\text{gasto}}$$

$$f = N_{\text{efetiva}}/N_{\text{nominal}} \therefore$$

$$f = 10 \text{ mL}/V_{\text{gasto}}.$$

Método 2 – com iodeto de potássio: similar ao método 1, substituindo, porém, os 10 mL da solução-padrão de dicromato de sódio por exatos 5 mL da solução de iodato de sódio a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

$$N_{\text{efetiva}} = 0,125/V_{\text{gasto}} \therefore$$

$$f = 10 \text{ mL}/V_{\text{gasto}}.$$

- Determinação de OD: adicionar 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (com cuidado, sem produzir bolhas), tampar e agitar para dissolver o precipitado. Deixar em repouso no escuro por cerca de 20 min, retirar alíquotas de 50 mL e titular com a solução de tiossulfato de sódio $0,0125N$ até ocorrer coloração amarelo-clara. Acrescentar algumas gotas de amido e continuar a titulação, até o desaparecimento da cor azul.

- Cálculos:

$$O_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = (N_{\text{tio}} \times V_{\text{tio}}/V_{\text{aliquota}}) \times 7,9994 \times 10^3 = 2f \times V_{\text{tio}},$$

em que

f = fator determinado na padronização do tiossulfato de sódio e

V_{tio} = média do volume gasto de tiosulfato de sódio a $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ em duas ou três repetições.

OBSERVAÇÕES

- 1. Procedimento aplicável para amostras com teores de O_2 dissolvido superiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e teores de Fe(III) e Fe(II) inferiores a 200 mg L^{-1} e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Outros oxidantes e redutores fortes, amostras com alcalinidade elevada e matéria orgânica facilmente oxidável apresentam interferências.*
- 2. A amostragem deve ser realizada de forma a não haver movimentação brusca da água, de forma a evitar o aumento na oxigenação.*

8. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

8.1. PRINCÍPIO

Baseia-se no teor de substâncias oxidáveis pelo ácido permangânico, que fornece um indicativo do consumo de oxigênio necessário para oxidar todas essas substâncias.

8.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Chapa aquecedora.

Bureta graduada.

8.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Solução de oxalato, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: pesar $6,70 \text{ g}$ de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) previamente seco em estufa a 105°C durante aproximadamente 2 h . Dissolver em água quente, esfriar e completar o volume para 1 L . Armazenar em frasco de polietileno.
- Solução de KMnO_4 , $0,02 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver $3,2 \text{ g}$ de permanganato de potássio (KMnO_4) em água recentemente fervida, deixar esfriar em temperatura ambiente e completar o volume para 1 L . Ferver a solução durante 1 h e deixar em repouso durante aproximadamente 24 h . Filtrar em fibra de vidro (isenta de materiais

reduzidos) e padronizar com a solução de oxalato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Armazenar em frasco de vidro escuro ou recoberto com papel alumínio. Padronizar periodicamente.

c) Solução de KMnO_4 , $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$: medir 125 mL da solução de permanganato a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e diluir para 1 L com água recentemente fervida e esfriada em temperatura ambiente. Armazenar em frasco de vidro escuro. Preparar semanalmente.

d) Solução de oxalato $0,0062 \text{ mol L}^{-1}$: medir 125 mL da solução de oxalato a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e diluir com água para 1 L.

8.4. PROCEDIMENTO

- Medir 100 mL das amostras e transferir para erlenmeyer de 500 mL. Adicionar 10 mL de H_2SO_4 e 10 mL da solução de KMnO_4 a $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$.

- Fazer prova em branco completa com água desionizada.

- Aquecer os erlenmeyers em chapa, durante 15 min após o início da ebulição. Caso o permanganato descore, repetir a digestão, utilizando maior quantidade de KMnO_4 a $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$.

- Em seguida, adicionar em cada erlenmeyer 10 mL da solução de oxalato a $0,0062 \text{ mol L}^{-1}$.

- Titular em seguida com a solução de KMnO_4 a $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$, até o aparecimento da primeira coloração rósea persistente por mais de 15 seg. Cada mL gasto da solução de KMnO_4 a $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ equivale a 1 mg L^{-1} de oxigênio consumido, devendo-se subtrair a leitura do branco.

OBSERVAÇÕES

- 1. Seu teor é superior à DBO, que indica o consumo de oxigênio causado pela ação bacteriana.*
- 2. Este parâmetro expressa apenas a estimativa do consumo de oxigênio. Assim, não é possível saber com precisão se essas substâncias viriam a ser oxidadas na água em análise.*

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. **Standard methods for the examination water and wastewater**, 18.ed.. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, American Environment Federation, 1992. Paginação irregular.

HUNT, D.T.E.; WILSON, A.L. **The chemical analysis of water: general principles and techniques**. 2.ed. Gateshead: The Royal Society of Chemistry / Athaenaeum Press Ltd., 1995. 683p.

ANEXO

Fatores de conversão usados para adequação dos valores das análises de solo e tecido vegetal, entre as unidades de medida tradicionais e do Sistema Internacional (SI).

Variável	Unidade de medida					
	Tradicional	Para converter para Unidades SI, multiplicar por:				
		cmol _c dm ⁻³	Mmol _c dm ⁻³	Mg dm ⁻³	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Al, Ca e Mg	meq 100cm ⁻³	1	10	-	-	-
K	meq 100cm ⁻³	1	10	391	-	-
P, K, B, Cu, Fe, Mn, Zn	ppm	-	-	1	-	-
Acidez potencial (H + Al), Soma de bases, CTC efetiva (t) e potencial (T)	meq 100cm ⁻³	1	10	-	-	-
Matéria orgânica	%	-	-	-	10	-
Granulometria (areia, silte e argila)	%	-	-	-	10	-
N, P, K, Ca, Mg, S	%	-	-	-	10	-
B, Cu, Fe, Mn, Zn	ppm	-	-	-	-	1