

SOLUÇÕES RASTREÁVEIS E ESTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: MELHORIA DA QUALIDADE TÉCNICA DOS RESULTADOS DE CAMPO

Cristina Gonçalves¹; Leonardo Tadeu Marquesani Cruz²; Patrícia Ferreira Silvério³

Resumo

A medição do teor de oxigênio dissolvido (OD) em águas viabiliza avaliar a sua capacidade de manter a vida aquática. Em águas subterrâneas, embora esteja presente em concentrações muito baixas por não estar em contato direto com a atmosfera, a sua medição pode auxiliar na compreensão do comportamento das espécies presentes. Por esta razão, é um parâmetro corriqueiramente analisado no momento da coleta de águas subterrâneas.

Devido à sua instabilidade, torna-se necessária a análise imediata de OD, recorrendo a equipamentos previamente calibrados. Conforme a norma NBR ISO/IEC 17.025:2005, um dos itens fundamentais para assegurar a produção de resultados tecnicamente válidos é a calibração de equipamento rastreável ao Sistema Internacional de Unidades (SI). No entanto, poucos padrões de OD disponíveis no mercado apresentam rastreabilidade e embora as normas reconhecidas internacionalmente descrevam como proceder para a preparação de soluções rastreáveis, estas são, de maneira geral, pouco estáveis, com prazo de validade extremamente pequeno.

Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar uma solução estável e rastreável para calibração de equipamentos de medição eletrométrica de OD, de forma a garantir a qualidade técnica dos resultados obtidos em campo.

Abstract

Measurement of dissolved oxygen (DO) level in waters allows evaluating its capacity in maintaining aquatic life. It is in groundwaters in extremely low concentrations due to the lack of contact with atmospheric air; however, its measurement may help to understand the behavior of some chemical species. Therefore, it is a parameter analyzed routinely during groundwaters sampling.

¹ Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. Andar, Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: leonardo.marquesani@cpeanet.com

² Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. Andar, Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: cristina.goncalves@cpeanet.com

³ Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. Andar, Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: patricia.silverio@cpeanet.com

Due to its instability, it is more appropriate to perform DO analysis in situ, using previously calibrated equipments. According to NBR ISO/IEC 17.025:2005, one of the crucial items to assure the generation of technically valid data is the calibration traceable to International System of Units. However, there are few companies offering traceable DO standards and although international references describe how to proceed in preparing them with traceability, they have the limitation of being unstable, showing a very short holding time.

Thus, this work has as objective to present a stable and traceable standard solution to calibrate equipments capable of DO electrometric measurement, assuring the technical quality of the data obtained in situ.

PALAVRAS-CHAVE: MEDIÇÃO, OXIGÊNIO DISSOLVIDO, ÁGUA SUBTERRÂNEA, RASTREÁVEL

1 – INTRODUÇÃO

O oxigênio dissolvido é o elemento principal no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais, sendo indispensável também para outros seres vivos, especialmente os peixes, onde a maioria das espécies não resiste a concentrações de oxigênio dissolvido na água inferiores a 4,0 mg/L. É, portanto, um parâmetro de extrema relevância na classificação das águas naturais. No IQA (índice de qualidade de águas) utilizado no Estado de São Paulo pela CETESB, a concentração de oxigênio dissolvido é um parâmetro que recebe uma das maiores ponderações. [1]

Oxigênio dissolvido (OD) é um dos principais agentes oxidantes do meio, sendo um fator determinante para se conhecer em que formas químicas se encontram as espécies. Sob reação, independentemente do pH da água, cada um de seus átomos de oxigênio é reduzido do estado de oxidação zero até o estado de oxidação -2, formando H₂O, em águas com pH ácido, ou OH⁻, em pH neutro a básico.

A sua solubilidade em água é de 8,7 miligramas por litro de água, aumentando com o decréscimo da temperatura. Desta forma, a concentração média de oxigênio encontrada nos Estados Unidos, por exemplo, em águas superficiais naturais não-poluídas, é de cerca de 10 mg .L⁻¹. [2]

Em águas subterrâneas, ocorre depleção do oxigênio, visto que não existe contato com o ar e que o O₂ é consumido na decomposição de material biológico abundante. Sob tais condições anaeróbicas, os elementos químicos existem em suas formas mais reduzidas: carbono como metano (CH₄); enxofre como gás sulfídrico (H₂S); nitrogênio como amônia não ionizável (NH₃) e amônio (NH₄⁺) e o ferro como Fe²⁺ solúvel. [3]

Dada a importância do oxigênio dissolvido para a classificação das águas naturais e compreensão dos fenômenos químicos que ocorrem em águas subterrâneas, deve-se selecionar métodos analíticos que propiciem resultados de OD tecnicamente válidos, fidedignos.

A referência mais comumente usada para determinação de OD em águas subterrâneas é Standard Methods [4], o qual propõe como os seguintes métodos de ensaio: iodométrico, por titulação, e modificações do mesmo (com azida, permanganato, floculação com alumínio, floculação com ácido sulfâmico/sulfato de cobre) e eletrométrico, com eletrodo de membrana.

Apesar de o método iodométrico ser largamente usado, deve-se levar em consideração a dificuldade em conservar a integridade da amostra em relação a oxigênio dissolvido após a sua coleta. Sendo assim, a melhor maneira de se determinar o oxigênio

dissolvido de uma amostra de água subterrânea é no próprio local de amostragem, utilizando o método eletrométrico.

A calibração do eletrodo de membrana é feita geralmente com dois pontos: (1) 100% de saturação, que consiste em expor o eletrodo ao contato com o ar atmosférico e (2) 0% de saturação, o qual consiste na imersão do eletrodo em uma solução redutora, cuja função é assegurar a redução imediata de qualquer oxigênio atmosférico que entre em contato com a mesma. De acordo com Standard Methods [4], esta solução-padrão pode ser preparada com excesso de sulfito de sódio e utilizando cloreto de cobalto como catalisador (na edição anterior, o método SM4500-O G recomendava 1g/L de sal e 1 mg/L de catalisador) . No entanto, esta solução é pouco estável, sendo seu uso limitado à data de preparação.

Adicionalmente, há pouca disponibilidade no mercado soluções de OD zero rastreáveis, fundamentais para garantir a rastreabilidade dos resultados, conforme exigido pela NBR ISO/IEC 17.025:2005. Desta forma, há uma deficiência de soluções de OD zero que tenham um longo prazo de validade e que sejam, simultaneamente, rastreáveis.

Sendo assim, este trabalho apresenta um estudo realizado com diversas soluções preparadas a partir de sais redutores visando estabelecer uma solução de referência estável para calibração do ponto de 0 mg/L ou 0% de saturação, garantindo, assim uma calibração que gere resultados com a rastreabilidade analítica exigida pelas normas internacionais.

2 - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo apresentar estudo realizado para obtenção de uma solução rastreável e estável para calibração de equipamentos de medição eletrométrica de oxigênio dissolvido, com eletrodo de membrana.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram preparados cinco tipos de soluções distintas, conforme apresentadas na Tabela 1 abaixo. As preparações foram realizadas no laboratório LAQIMAR (Laboratório de Química Inorgânica Marinha) do Instituto Oceanográfico, da Universidade de São Paulo.

Tabela 1. Soluções redutoras preparadas para este trabalho

Solução	Concentração de sal
A	1g/L de Na ₂ SO ₃ + 1 mg/L de CoCl ₂
B	1g/L de Na ₂ SO ₃
C	20 g/L de Na ₂ SO ₃
D	20 g/L de Na ₂ S ₂ O ₅
E	10 g de Na ₂ SO ₃ + 10g de Na ₂ S ₂ O ₅ /L

O sal de sulfito de sódio utilizado foi da marca J.T.Baker, com pureza 98,7%. Já o sal de metabissulfito de sódio foi da marca Synth, com pureza 99,03% de pureza. Utilizou-se balança analítica e balões volumétricos calibrados em laboratórios acreditados segundo a norma NBR/ISO IEC 17.025:2005 [5].

As soluções foram analisadas com o equipamento multiparâmetros, o qual permite a medição simultânea de pH, E_H, OD, condutividade, salinidade, entre outros. O equipamento é da marca Hanna, modelo HI 9828. A calibração foi feita com dois pontos: 100% de saturação, expondo-se o eletrodo de membrana ao ar atmosférico e 0% de saturação, com solução de OD zero, da marca Hanna, código HI 7040L, a qual não possui certificado de análise.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro teste de estabilidade foi feito com a solução A, contendo 1 g/L sulfito de sódio e 1 mg L⁻¹ de cloreto de cobalto. Identificou-se que esta solução A era estável até dois dias após a preparação.

Para avaliar o efeito do catalisador na solução, preparou-se a solução B, com mesma concentração de agente redutor que a solução A, porém sem a adição de cloreto de cobalto. Verificou-se que não houve alteração da estabilidade.

Antes de iniciar o segundo lote de testes, uma alíquota da solução de OD zero (Hanna, código HI 7040L) para análise de sulfito total no laboratório Corplab Brasil.

O laboratório determinou o teor de sulfito pelo método US EPA 377.1. [6]. A concentração encontrada foi de 14,25 g L⁻¹ de sulfito, ou 22,44 g L⁻¹ de sulfito de sódio.

A partir deste resultado, preparou-se uma solução de sulfito de sódio de 20 g/L (solução C) para avaliar sua estabilidade. Paralelamente, preparou-se também uma solução com sal redutor de metabissulfito (solução D), de mesma concentração que a solução C.

E finalmente, preparou-se uma solução mista de ambos os sais, denominada E, contendo dez gramas de cada sal redutor por litro de solução.

As soluções deste segundo lote (C, D e E) foram monitoradas durante 40 dias, entre o período de 05 de março de 2009 a 15 de abril de 2009. A Figura 1 apresenta a estabilidade das soluções C, D e E.

Pelo gráfico, observa-se que, a partir do 29º. dia, a solução C apresentava cerca de 4 mg L⁻¹, enquanto que a solução D apresentava oxigênio dissolvido em torno de 2,5 mg L⁻¹. Desta forma, concluiu-se que o prazo de validade destas soluções é de, no máximo, 28 dias.

Já a solução E manteve-se estável durante todo o período de monitoramento.

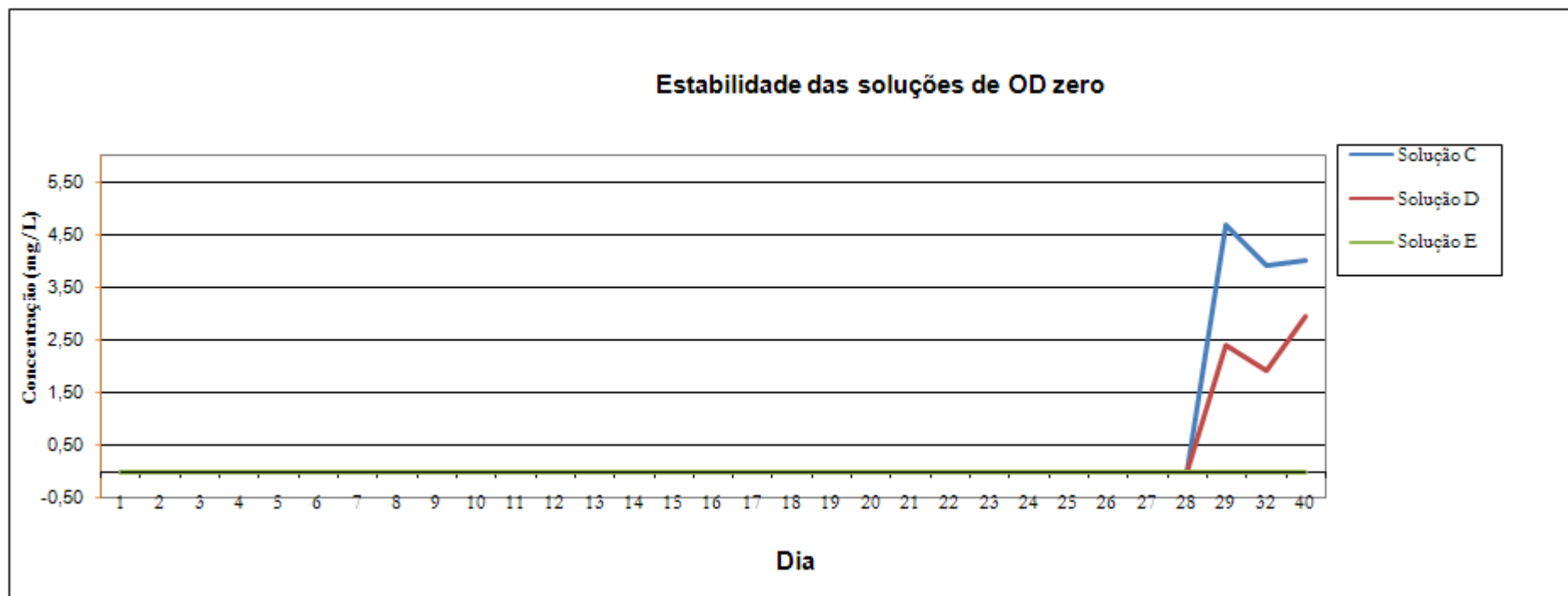


Figura 1. Estabilidade das soluções de OD zero

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível realizar o ensaio de OD em campo com solução-padrão rastreável ao Sistema Internacional de Unidades, conforme exigência da norma NBR ISO/IEC 17025:2005 e esta ser, simultaneamente, estável. Dentre as soluções testadas, obteve-se maior êxito com àquela preparada a partir da mistura dos sais de sulfito e metabissulfito de sódio. Esta solução continuará sendo monitorada para se estabelecer o seu prazo de validade máximo.

O preparo da solução pode ser a maior dificuldade para as consultorias ambientais que realizam amostragem. No entanto, esta situação pode ser facilmente contornada estabelecendo-se parceria com laboratórios para preparo das soluções.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos professores Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira e Dr. Michel Michaelovitz de Mahiques, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, pela utilização das instalações do Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LAQIMAR).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CETESB. IQA - Índice de Qualidade de Águas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp> Acesso em: 22 de abril de 2009;

[2] BAIRD. C. **Química Ambiental**. 2ª ed. USA. Editora Bookman. 2002;

[3] FIORUCCI A. R. & FILHO E. B. A importância de Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos. **Química Nova na Escola**, Vol nº 22. p.10-16, 2005;

[4] EATON. A. D.; CLESCERI L.; RICE E. GREENBERG A. **Standard Methods for the examination of water & wastewater** . 21st Edition . USA. Prepared and published jointly by: American Public Health Association. 2005;

[5] ABNT NBR ISO/IEC 17.025. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. 2º Ed. 2005;

[6] US EPA. **EPA Methods and Guidance for analysis of Water**. Method: 377.1 Sulfite (Titrimetric).