



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA– UnB**

**INSTITUTO DE QUÍMICA– IQ**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**Trabalho de conclusão de curso**

**Implementação e validação de métodos analíticos para análise e monitoramento da qualidade da água e efluentes do Distrito Federal**

**Aluna: Larizza Marianne Frota Feitosa**

**Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza**

**BRASÍLIA – DF**

**1º/2023**

**Larizza Marianne Frota Feitosa**

**Implementação e validação de métodos analíticos para análise e monitoramento da qualidade da água e efluentes do Distrito Federal**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Co-orientador: Diego Mendes de Souza

**BRASÍLIA – DF**

**2023**

---

**Larizza Marianne Frota Feitosa**

**Implementação e validação de métodos analíticos para análise e monitoramento da qualidade da água e efluentes do Distrito Federal.**

Trabalho de Conclusão de Curso,  
apresentado à Universidade de Brasília,  
como parte das exigências para a  
obtenção do título de bacharelado em  
Química Tecnológica.

Brasília, 25 de Julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. (Nome do orientador)  
Afiliações

---

Prof. (Nome do professor avaliador)  
Afiliações

---

Prof. (Nome do professor avaliador)

---

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de toda sabedoria e inspiração, por me guiar ao longo desta jornada acadêmica e me conceder força e determinação para superar os desafios. Minha gratidão também se estende aos meus pais, cujo amor incondicional e apoio incansável foram fundamentais para o meu sucesso. Suas palavras de encorajamento, paciência e compreensão me motivaram a persistir, mesmo nos momentos mais difíceis.

Não posso deixar de expressar minha sincera gratidão ao meu namorado Victor Kaled, por estar ao meu lado durante todo o percurso. Sua presença constante, apoio emocional e incentivo foram essenciais para que eu mantivesse o foco e a motivação. Sua compreensão das demandas acadêmicas e seu comprometimento em me ajudar são tesouros inestimáveis que levarei para sempre em meu coração.

Desejo estender meus agradecimentos ao meu orientador, cuja orientação especializada e expertise contribuíram de maneira significativa para o desenvolvimento deste trabalho. Sua dedicação, paciência e orientações valiosas foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional. Sou grato(a) por sua orientação ao longo deste caminho desafiador.

Não posso deixar de mencionar meu coorientador, Diego Mendes, cujas contribuições e *insights* foram de extrema importância para o sucesso deste trabalho. Sua disposição, comprometimento e paciência em compartilhar conhecimento e em fornecer orientações valiosas foram cruciais para a conclusão desta etapa acadêmica. Quero expressar minha gratidão especial ao João Pedro, que me ajudou inúmeras vezes durante minha jornada acadêmica. Agradeço por compartilhar seus conhecimentos e experiências, que enriqueceram ainda mais minha formação.

Por fim, quero agradecer a todos os amigos que fiz ao longo dessa jornada acadêmica, Serena, Mariana Moutinho, Bruna Moreira, Luana Gomes, Tiago Junot e Hugo Cavalheiro. Seus sorrisos, encorajamento e companheirismo tornaram os momentos mais desafiadores, mais leves e os momentos de conquista ainda mais especiais. Agradeço por todas as trocas de conhecimento, por compartilharmos momentos de alegria e por todas as vezes que se fizeram presentes.

---

*“Troque suas folhas, mas não perca suas raízes. Mude suas opiniões, mas não perca seus princípios.-*

*Victor Hugo*

---

## Resumo

O presente estudo ressalta a importância das novas tecnologias e pesquisas para proteger o meio ambiente e garantir a qualidade da água. A cromatografia iônica é uma técnica analítica amplamente utilizada no contexto de pesquisas avançadas no controle ambiental de águas e efluentes, a partir da análise de ânions ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ ) e cátions ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Li^+$ ) em amostras de águas de chuva, rios e efluentes. A Demanda Química de Oxigênio (DQO), o pH e a condutividade também são medidas relevantes para o controle ambiental, e que foram determinados no presente estudo. Os parâmetros DQO e Cromatografia Iônica foram quantificados seguindo normas oficiais: ASTM D4327-17 para cromatografia de ânions, ASTM D6919-17 para cromatografia de cátions e o Standard Methods para a DQO. O estudo de validação desses métodos seguiu o documento oficial DOQ- CGCRE-008 de 04/2020 rev. 08 do INMETRO, que exige neste caso que sejam avaliadas as seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação. A seletividade não foi determinada, pois os métodos seguidos já são validados. Os métodos propostos apresentaram uma ótima linearidade, com  $R^2 \geq 0,995$  em todas as curvas analíticas. Os resultados de precisão e exatidão também foram excelentes, apresentando valores sempre dentro dos limites estabelecidos pelo INMETRO, em todos os casos. Os valores de LD e LQ obtidos também foram bons, indicando uma boa sensibilidade dos métodos. As amostras analisadas por esses métodos oficiais foram coletadas às margens do Lago Paranoá, e a partir da quantificação da DQO nas amostras foi possível identificar áreas potenciais de contaminação no lago, como por exemplo as margens do Shopping Pier 21 e às margens ao lado da ETE Norte, que apresentaram valores de DQO mais altos que as demais amostras. Já nas medidas de pH, a amostra coletada às margens do Centro Olímpico da Unb, apresentou um valor muito diferente e maior do que das demais amostras, de 9,30. Entretanto, seria necessária uma investigação mais aprofundada para saber o que poderia ter ocasionado esse aumento de pH. Por fim, os métodos oficiais de análise de águas e efluentes aqui abordados foram implementados no Laboratório de Química e Física Forense do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, e a partir do estudo de validação realizado, é possível afirmar que os resultados obtidos a partir desses métodos são confiáveis e consistentes.

**Palavra-chave:** Cromatografia Iônica, DQO, pH, Condutividade, Validação

## Abstract

The present study underscores the importance of new technologies and research to protect the environment and ensure water quality. Ionic chromatography is an analytical technique widely used in the context of advanced research in the environmental control of water and effluents, based on the analysis of anions ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ ) and cations ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Li^+$ ) in samples of rainwater, rivers and effluents. Chemical Oxygen Demand (COD), pH and conductivity are also relevant measures for environmental control, which were determined in the present study. The COD and Ion Chromatography parameters were quantified following official standards: ASTM D4327-17 for anion chromatography, ASTM D6919-17 for cation chromatography and the Standard Methods for COD. The validation study of these methods followed the official document DOQ-CGCRE-008 of 04/2020 rev. 08 of INMETRO, which requires in this case that the following figures of merit be evaluated: selectivity, linearity, accuracy, precision, limit of detection and limit of quantification. The selectivity was not determined, as the methods followed are already validated. The proposed methods showed excellent linearity, with  $R^2 \geq 0.995$  in all analytical curves. Precision and accuracy results were also excellent, presenting values always within the limits established by INMETRO, in all cases. The LD and LQ values obtained were also good, indicating good sensitivity of the methods. The samples analyzed by these official methods were collected on the shores of Lake Paranoá, and based on the quantification of the COD in the samples, it was possible to identify potential areas of contamination in the lake, such as the shores of Shopping Píer 21 and the shores next to the ETE Norte, which presented higher COD values than the other samples. As for pH measurements, the sample collected on the banks of the Unb Olympic Center showed a very different and higher value than the other samples, 9.30. However, further investigation would be needed to know what could have caused this increase in pH. Finally, the official water and effluent analysis methods discussed here were implemented in the Forensic Chemistry and Physics Laboratory of the Criminalistics Institute of the Civil Police of the Federal District, and based on the validation study carried out, it is possible to state that the results obtained from these methods are reliable and consistent.

**Keywords:** Ion Chromatography, COD, pH, Conductivity, Validation

---

### Lista de abreviatura e Siglas

**ANA** - Agência Nacional de Águas

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**AOAC** - Association of Official Analytical Chemists (Associação de Químicos Analíticos Oficiais)

**DQO** - Demanda Química Oxigênio

**DOQ** - Documento Orientativo da Qualidade

**FB** - Faixa Baixa

**FA** - Faixa Alta

**LD** - Limite de detecção;

**LQ** - Limite de quantificação;

**LQFF** - Laboratório de Química e Física Forense

**IC** - Cromatografia Iônica

**PCDF** - Polícia Civil do Distrito Federal

**INMETRO** - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**ISO** - International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização)

**US EPA** - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**pH** - potencial hidrogeniônico;

**DPR** - desvio padrão relativo;

**CV** - Coeficiente de variação;

**R<sup>2</sup>** – quadrado do coeficiente de correlação

**SDT** - Sólidos Totais Dissolvidos

**NIOSH** - Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional

---



---

## Lista de Figuras

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Pontos de coleta às margens do Lago Paranoá                                            | 33 |
| Figura 2 - Gráfico curvas analíticas para Fluoreto, Cloreto, Brometo, Nitrato, Fosfato e Sulfato | 42 |
| Figura 3- Gráfico curva analítica para o Nitrito                                                 | 43 |
| Figura 4 - Gráfico curva analítica para cátions                                                  | 44 |
| Figura 5 - Gráfico curva analítica para a Faixa Baixa.                                           | 45 |
| Figura 6 - Gráfico curva analítica para a Faixa Alta                                             | 45 |
| Figura 7 - Critérios de aceitação para repetibilidade                                            | 50 |
| Figura 8 - Critérios de aceitação para recuperação                                               | 58 |

---

---

## Lista de Tabelas

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio, Fonte: INMETRO, 2020.   | 20 |
| Tabela 2- Preparo das soluções para determinar a curva analítica para ânions.        | 30 |
| Tabela 3 - Preparo das soluções para a curva analítica para nitrito.                 | 30 |
| Tabela 4 - Preparo das soluções para determinar a curva analítica para cátions       | 31 |
| Tabela 5 - Preparo das soluções da curva analítica para DQO Faixa Baixa.             | 32 |
| Tabela 6 - Preparo das soluções da curva analítica para DQO Faixa Alta.              | 32 |
| Tabela 7 - Resultados do parâmetro linearidade para ânions.                          | 42 |
| Tabela 8 - Resultados do parâmetro linearidade para cátions.                         | 44 |
| Tabela 9 - Resultados do parâmetro linearidade para DQO.                             | 46 |
| Tabela 10 - Resultados do parâmetro precisão em nível de repetibilidade para ânions. | 48 |
| Tabela 11 - Resultados do parâmetro precisão em nível de repetibilidade para cátions | 49 |
| Tabela 12 - Resultados das análises das amostras para ânions.                        | 50 |
| Tabela 13 - Resultados das análises das amostras para ânions.                        | 50 |
| Tabela 14 - Resultados das análises das amostras para cátions.                       | 52 |
| Tabela 15 - Resultados das análises das amostras para cátions.                       | 52 |
| Tabela 16 - Resultados do parâmetro precisão em nível de repetibilidade para DQO     | 52 |
| Tabela 17 - Resultados das análises das amostras para DQO FB                         | 55 |
| Tabela 18 – Resultados da avaliação de exatidão para ânions                          | 57 |
| Tabela 19 – Resultados da avaliação de exatidão para ânions                          | 58 |
| Tabela 20 – Resultados da avaliação de exatidão para cátions                         | 58 |
| Tabela 21 – Resultados da avaliação de exatidão para cátions                         | 59 |
| Tabela 22 – Resultados da avaliação de exatidão para DQO FB                          | 60 |
| Tabela 23 – Resultados da avaliação de exatidão para DQO FA                          | 60 |
| Tabela 24- Valores de LD para ânions                                                 | 61 |
| Tabela 25- Valores de LD para cátions                                                | 61 |
| Tabela 26- Valores de LD DQO FA e FB                                                 | 62 |
| Tabela 27-Valores de LQ para ânions                                                  | 63 |
| Tabela 38-Valores de LQ para cátions                                                 | 63 |
| Tabela 29- Valores de LQ para DQO FA e FB                                            | 63 |
| Tabela 30-Valores de pH e condutividade para as amostras coletadas                   | 64 |

---

---

## SUMÁRIO

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO                                                 | 13 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO                                        | 14 |
| 2.1 Cromatografia Iônica                                      | 14 |
| 2.2. Demanda Química de Oxigênio                              | 16 |
| 2.3. Condutividade e pH                                       | 17 |
| 2.4. Validação de Métodos Analíticos                          | 18 |
| 2.4.1 Seletividade                                            | 19 |
| 2.4.2. Linearidade                                            | 20 |
| 2.4.3 Exatidão                                                | 21 |
| 2.4.4 Precisão                                                | 22 |
| 2.4.5. Limites de Detecção e Quantificação                    | 23 |
| 3. OBJETIVOS                                                  | 23 |
| 3.1. Gerais                                                   | 23 |
| 3.2. Específicos                                              | 24 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS                                        | 24 |
| 4.1. Reagentes                                                | 24 |
| 4.2. Materiais e Equipamentos                                 | 25 |
| 4.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES                                     | 26 |
| 4.3.1. Solução verificadora do tempo de retenção para cátions | 26 |
| 4.3.2 Eluente para cátions                                    | 26 |
| 4.3.3. Solução Verificadora de Tempo de retenção para ânions  | 26 |
| 4.3.4. Eluente para ânions                                    | 27 |
| 4.3.5. Solução Estoque de Nitrito                             | 27 |
| 4.3.6. Soluções de Digestão DQO                               | 27 |
| 4.3.7. Solução Estoque Biftalato de Potássio                  | 28 |
| 4.4. PREPARO DAS CURVAS ANALÍTICAS                            | 28 |
| 4.4.1. Curva Analítica para ânions                            | 28 |
| 4.4.2. Curva Analítica Nitrito                                | 29 |
| 4.4.3. Curva Analítica Cátions                                | 30 |
| 4.4.4 Curva Analítica DQO Faixa Baixa ( 5 a 100 mg/L)         | 30 |
| 4.4.5. Curva Analítica DQO Faixa Alta (250 a 1500 mg/L)       | 31 |
| 4.5. BRANCO DOS MÉTODOS                                       | 32 |
| 4.5.1. Branco para determinação de ânions e nitrito           | 32 |

---

---

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5.2. Branco para determinação de cátions                                   | 32 |
| 4.5.3. Branco para a determinação de DQO                                     | 32 |
| 4.6. AMOSTRAGEM E PREPARO DAS AMOSTRA                                        | 32 |
| 4.6.1. Amostragem e preparação da amostra para determinação de ânions        | 32 |
| 4.6.2. Amostragem e preparação da amostra para determinação de cátions       | 33 |
| 4.6.3. Amostragem e preparação da amostra para determinação da DQO           | 34 |
| 4.6.4. Amostragem e preparação da amostra para determinação do pH            | 34 |
| 4.6.5. Amostragem e preparação da amostra para determinação da condutividade | 34 |
| 4.7. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO EQUIPAMENTO                                   | 35 |
| 4.7.1. Para determinação dos ânions                                          | 35 |
| 4.7.2. Para determinação dos cátions                                         | 35 |
| 4.7.3. Para determinação da DQO                                              | 35 |
| 4.7.4. Para determinação do pH                                               | 35 |
| 4.7.5. Para determinação da condutividade                                    | 35 |
| 4.8. PROCEDIMENTO DE LEITURA E DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO                  | 36 |
| 4.8.1. Determinação cromatográfica de ânions                                 | 36 |
| 4.8.2. Determinação cromatográfica de cátions                                | 37 |
| 4.8.3. Determinação Espectrofotométrica da DQO                               | 37 |
| 5. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS                                                  | 38 |
| 5.1. Linearidade                                                             | 38 |
| 5.2. Precisão                                                                | 39 |
| 5.3. Exatidão                                                                | 39 |
| 5.4. Limite de Detecção                                                      | 40 |
| 5.5. Limite de Quantificação                                                 | 40 |
| 5.6 pH e Condutividade                                                       | 41 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO                                                    | 41 |
| 6.1. Linearidade                                                             | 41 |
| 6.2. Precisão                                                                | 46 |
| 6.3 Exatidão                                                                 | 54 |
| 6.4 Limite de Detecção                                                       | 60 |
| 6.5 Limite de Quantificação                                                  | 61 |
| 6.6 pH e Condutividade                                                       | 63 |
| 7. CONCLUSÃO                                                                 | 64 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                                                | 65 |

---

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente expansão da sociedade impulsiona cada vez mais a demanda por inovações tecnológicas e pesquisas avançadas em controle ambiental de águas e efluentes. Para que assim, haja melhoria da qualidade de vida e garantia do uso sustentável da água potável, um recurso natural essencial e limitado. A alta contaminação dos rios é um problema atual, causado por despejo irregular de efluentes domésticos e industriais, contaminação difusa de fertilizantes e pesticidas em áreas agrícolas, desmatamento e práticas agrícolas inadequadas, e construção de obras hidráulicas, resultando assim, em diversos impactos ambientais (CUNHA *et al.*, 2011). Esses são fatores que colocam em risco a disponibilidade e a qualidade das águas e dos ecossistemas que dependem desse recurso.

A cromatografia iônica é uma das técnicas analíticas utilizada no controle ambiental e vem sendo desenvolvida desde 1975, desde então tem se tornado a opção mais simplificada em laboratórios ambientais para análise de ânions ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ ) e cátions ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Li^+$ ) em amostras como águas de chuva, água de rio, efluentes domésticos e industriais (MONTEIRO *et al.*, 2011). Uma vez que a presença desses íons em níveis elevados pode indicar a contaminação por poluentes químicos.

Essa técnica é utilizada para separar íons presentes em uma solução, e é baseada na diferença de afinidade dos íons por uma resina ou coluna cromatográfica, que é carregada eletricamente e contém grupos químicos que interagem com íons específicos. Durante a cromatografia iônica, a solução contendo os íons é injetada na coluna cromatográfica e os íons são retidos pela resina, dependendo da sua afinidade. Em seguida, a coluna é lavada com um solvente, que elui os íons retidos na resina, permitindo a separação deles. Os íons separados são detectados e quantificados por um detector específico, como um detector de condutividade.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um indicador essencial da qualidade da água, medindo a quantidade de matéria orgânica e inorgânica presente em uma amostra. É expressa em termos do oxigênio necessário para oxidar toda a matéria presente, usando como agente oxidante o dicromato de potássio. Ela é um parâmetro global, amplamente utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais e é comumente utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos (AQUINO *et al.*, 2006).

O pH e a condutividade são parâmetros importantes para o controle ambiental, podendo indicar a presença de poluentes na água. O pH é essencial para avaliar a qualidade da água, pois afeta organismos aquáticos sensíveis. A condutividade, por sua vez, mede a capacidade de condução elétrica da água, relacionando-se com a presença de íons dissolvidos, como sódio, cálcio e cloro. Ambos são cruciais para avaliar a qualidade e monitorar a presença de poluentes na água. Logo, o controle ambiental dos rios, efluentes e de todos os berços aquáticos é de suma importância, pois garante uma maior qualidade de vida e ajuda a preservar os recursos hídricos para que não venham faltar no futuro.

Também é necessário atentar-se ao cenário atual de contaminação que o Distrito Federal vem enfrentando em seus rios, e aos problemas anteriores já enfrentados. Assim, é fundamental implementar uma rotina bem estabelecida no Laboratório de Química e Física Forense do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal (LQFF/IC/PCDF), visando atender as demandas específicas sobre análise de água e efluentes. Uma vez que, a perícia pode ajudar a identificar as causas de danos ambientais, como a contaminação de solos e águas, desmatamento, emissão de poluentes, entre outros. Pode também verificar a conformidade das atividades realizadas pelas empresas em relação às normas e leis ambientais, identificando possíveis infrações e irregularidades, podendo atuar como mediadora em conflitos ambientais, buscando soluções que atendam aos interesses das partes envolvidas e que promovam a proteção ambiental.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Cromatografia Iônica**

ARAÚJO *et al* (2021, p. 535) definem a cromatografia iônica como um método físico-químico de separação, utilizado na separação da maior parte dos íons inorgânicos dissociados em solução. Essa é uma técnica analítica amplamente bem-sucedida devido a sua capacidade de superar as dificuldades enfrentadas por outros métodos analíticos, como por exemplo, a determinação simultânea de vários íons presentes em solução. Nos dias de hoje, há dois tipos de cromatografia de íons: a baseada em supressor e a baseada em coluna única. A principal diferença entre elas está no método utilizado para evitar que a condutividade dos eletrólitos presentes nos eluentes afete a medição da condutividade dos analitos.

De acordo com Jackson (p. 320-329, 2001), a cromatografia iônica já é um método bem estabelecido para a análise de espécies iônicas, sendo a determinação de íons inorgânicos

em água potável a aplicação mais amplamente usada na cromatografia iônica. Muitas organizações normativas, como ASTM, AOAC, ISO e US EPA têm métodos aprovados de análise com base em IC, a maioria dos quais foram publicados nos últimos 10 anos. O presente trabalho baseou-se nas normas ASTM D6919-17 e ASTM D4327-17.

Michalski (p. 107-127, 2006.), cita os benefícios de aplicar cromatografia iônica para determinação de ânions e cátions inorgânicos em águas residuárias, que são: preparação simplificada da amostra, renúncia a reagentes perigosos (por exemplo, ácidos, solventes orgânicos) e robustez contra interferências da matriz. A cromatografia de íons, tornou-se rapidamente aceita mundialmente como um método de referência para a análise de ânions e cátions em água e águas residuais. Ela também foi bem recepcionada por muitas outras organizações, como a United Agência Estadual de Proteção Ambiental (USEPA), Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), ou Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH), como método de referência para análise de águas e de águas residuais (MICHALSKI, 2018, p.16).

Essa técnica é uma grande aliada na determinação de possíveis contaminantes na água, pois ela é capaz de quantificar os íons inorgânicos presente em solução, tornando possível comparar os resultados obtidos com a legislação vigente destinada aos recursos hídricos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os parâmetros físico-químicos normalmente avaliados quando se trata de água para consumo, que são: pH, turbidez, condutividade e sólidos totais de acordo com a Resolução CONAMA n° 357/2005.

A Resolução n° 357, de dezessete de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Assim, essas leis têm como objetivo limitar o uso indiscriminado das águas subterrâneas, implementando medidas para preservar os recursos hídricos subterrâneos e reduzir os danos e impactos causados aos aquíferos. Essas medidas visam proteger os aquíferos a longo prazo, já que eles são suscetíveis à contaminação por substâncias persistentes e que podem se mover ao longo do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Diante dos casos de contaminação ocorridos nos últimos anos no Distrito Federal (DOS SANTOS CAMPO *et al.* 2019; ALMEIDA *et al.*, 2018 ), e o problema atual que rio Melchior (localizado entre Ceilândia e Samambaia, na região que inclui ainda o Sol Nascente/Pôr do Sol) vem enfrentando, torna-se necessário a implementação de uma maior

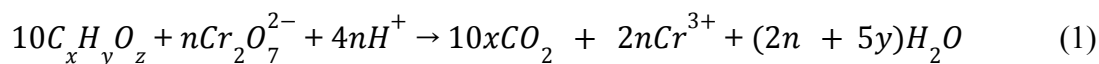
fiscalização por parte dos órgãos nacionais e distritais responsáveis pelo monitoramento da qualidade da água as suas aplicações (ROCHA, Iolanda 2023). É importante também, que leis citadas anteriormente sejam aplicadas e fiscalizadas de forma eficaz para que as políticas públicas de proteção da quantidade e qualidade da água sejam efetivas. Dessa forma, será possível manter a qualidade da água, até mesmo para o consumo humano.

## 2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Segundo Valente *et al* (1997), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um indicador de matéria orgânica baseado na quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente, seja ela biodegradável ou não, em um ambiente ácido e sob condições energéticas, utilizando um agente químico oxidante forte. No entanto, essa técnica apenas estima a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio consumido. Isso ocorre porque, nos corpos hídricos, as condições não são tão energéticas. Além disso, algumas espécies inorgânicas, como nitritos, compostos reduzidos de enxofre e certas substâncias orgânicas, como hidrocarbonetos aromáticos, compostos alifáticos de cadeia aberta e piridinas, não são oxidadas nesse processo. Apesar dessas desvantagens, esse parâmetro ainda é particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais (ZUCCARI et al., 2005).

O dicromato de potássio é o agente oxidante mais amplamente utilizado na medição da demanda química de oxigênio, isso porque: a) em comparação com outros agentes redutores encontrados na água, possui um alto poder oxidante; b) na forma de sal de potássio, é uma substância de referência estável tanto em estado sólido quanto em solução (diferente do permanganato); c) é relativamente acessível em termos de preço; d) a determinação do excesso de dicromato pertence à categoria de métodos clássicos utilizados em química analítica. Por convenção, o número de equivalentes de dicromato de potássio reduzido é equivalente à quantidade de oxigênio que seria consumida ou "demandada" na reação (ZUCCARI et al., 2005). Já o método padrão mais empregado para a determinação de DQO é apresentado pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Standard Methods), este método também utiliza o dicromato de potássio como agente oxidante (CARMO, 2021). A reação do método pode ser escrita da seguinte forma, se o  $C_x H_y O_z$  é uma substância orgânica redutora presente na água (ZUCCARI et al., 2005):





Onde:

$$n = 4x + y - 2z$$

A Resolução CONAMA 357/2005 não estabelece limites específicos para os valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (DOS SANTOS ALVES et al p. 13-29, 2007). No entanto, de acordo com o critério adotado por Chapman & Kimstach (1996) para classificar águas superficiais não poluídas, um limite de DQO de 20 mg/L é utilizado como referência. Em muitos casos, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) é preferida para avaliar efluentes industriais, por fornecer respostas em um tempo menor, quando comparada à DBO (Demanda bioquímica de Oxigênio) e também por seus resultados abrangerem toda a matéria oxidável. É fundamental analisá-la em corpos hídricos que recebem esgotos domésticos e industriais. Alguns efluentes, quando lançados em corpos d'água, causam um impacto negativo no equilíbrio de oxigênio, alterando os processos biológicos naturais. Isso ocorre devido à presença de substâncias químicas redutoras, como sulfitos, sais ferrosos e outros compostos (NAIME, 2005). Assim, é possível afirmar que a DQO é um parâmetro capaz de indicar a presença de poluentes presentes em um efluente, sendo também capaz de indicar a eficiência de processos no qual o objetivo é a redução da carga orgânica ou inorgânica.

### 2.3 Condutividade e pH

O pH e a condutividade são parâmetros comumente verificados na análise de água, sendo o pH uma medida química, que determina a acidez ou alcalinidade de uma solução. E a condutividade elétrica é uma medida física, que determina a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica.

Esses parâmetros trazem consigo informações importantes quando se trata de contaminação em águas, sejam elas para consumo ou não. O aumento de íons  $H^+$  ocasiona a diminuição dos valores de pH e, por consequência, promove a mobilidade de elementos tóxicos que podem atingir e contaminar os recursos hídricos (MACHADO et al, 1984). Além disso, o pH pode influenciar a solubilidade de certos poluentes e sua capacidade de serem transportados e absorvidos pelos organismos vivos. O pH elevado, pode ocasionar o aumento da solubilidade de metais pesados, como chumbo, cádmio e mercúrio, tornando-os mais

disponíveis e tóxicos para os organismos aquáticos. Isso pode levar à morte de peixes e outros organismos, afetando negativamente toda a cadeia alimentar.

Quando as águas apresentam um baixo pH, e entram em contato com resíduos e poluentes presentes no solo, especialmente durante chuvas intensas, ocorre um processo chamado lixiviação. Esse processo consiste na dissolução e transporte dos elementos tóxicos presentes nos resíduos, levando à contaminação dos recursos hídricos e do solo. Em outras palavras, a baixa acidez da água pode desencadear a liberação e transporte de substâncias tóxicas presentes nos resíduos, o que pode causar danos ao meio ambiente e à saúde humana (SHUQAIR, 2002).

A condutividade elétrica está associada à concentração de espécies iônicas dissolvidas, principalmente inorgânicas (VIEIRA, 2019). Quando os sais minerais estão em solução aquosa, eles se dissociam em íons, que têm a capacidade de conduzir eletricidade. Entretanto, a condutividade elétrica não fornece informações específicas sobre os tipos de íons presentes na água, mas serve como um indicador de possíveis fontes de poluição. Ou seja, a condutividade elétrica nos dá uma ideia da presença de íons na água, mas não nos diz exatamente quais íons estão presentes. Ela pode nos alertar para possíveis fontes poluentes na água (ROSA, 2019). Esse parâmetro também pode ser usado como uma medida direta para avaliar a qualidade de corpos hídricos, pois está relacionada com a concentração de Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) na água, expressos em mg/L. A condutividade elétrica é particularmente sensível aos lançamentos de efluentes, o que a torna uma ferramenta útil para monitorar possíveis impactos na água. Isto significa que, ao medir a condutividade elétrica, é possível obter uma indicação direta da concentração de sólidos dissolvidos totais, permitindo uma avaliação rápida da qualidade da água e identificando possíveis influências de efluentes lançados (VIEIRA, 2019).

#### **2.4 Validação de Métodos Analíticos**

Segundo Ribani et al. (2004), para garantir que um novo método analítico forneça informações confiáveis e compreensíveis sobre a amostra, é necessário realizar uma avaliação chamada validação. A validação de um método é um procedimento contínuo que inicia na etapa de planejamento da estratégia analítica e se estende ao longo de todo o seu desenvolvimento e implementação. Ribani et al. (2004) diz que a validação é o procedimento de estabelecer uma necessidade analítica específica e verificar se o método em questão é capaz de apresentar um desempenho consistente com os requisitos da aplicação. De acordo

com DOQ- CGCRE-008 de 04/2020 rev. 08 do INMETRO, os parâmetros que necessitam ser calculados durante o processo de validação podem variar de acordo com o tipo de ensaio, conforme Tabela 1.

A determinação dos íons inorgânicos através da cromatografia iônica, e da demanda química de oxigênio através do método colorimétrico que utiliza o dicromato de potássio como agente oxidante, ambos são ensaios quantitativos, sendo necessário a avaliação dos seguintes parâmetros:

seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão.

**Tabela 1** – Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio, Fonte: INMETRO, 2020.

| Parâmetros                                                                 | Tipo de ensaio |              |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|
|                                                                            | Qualitativo    | Quantitativo |
| Seletividade                                                               | √              | √            |
| Linearidade / faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / Sensibilidade |                | √            |
| Limite de detecção                                                         | √              | √            |
| Limite de quantificação                                                    |                | √            |
| Tendência / recuperação                                                    |                | √            |
| Precisão                                                                   |                | √            |
| Robustez                                                                   | (*)            | (*)          |

(\*) parâmetro opcional

#### 2.4.1. Seletividade

A seletividade pode ser definida como a habilidade de identificar claramente as substâncias em análise, mesmo na presença de outros componentes que possam interferir em sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como ingredientes ativos adicionais, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos com propriedades semelhantes que possam eventualmente estar presentes. Em resumo, a seletividade mede a capacidade do método em

distinguir e detectar de maneira confiável as substâncias de interesse, apesar da presença de interferentes potenciais (RIBANI et al., 2004).

Entretanto, pelo fato dos métodos utilizados como referência neste estudo serem métodos normalizados, ou seja, já tiveram parâmetros como seletividade avaliados de forma satisfatória, não se faz necessária a avaliação dessa medida novamente.

#### **2.4.2. Linearidade**

A linearidade é a capacidade do método analítico de fornecer resultados que sejam diretamente proporcionais, ou possam ser convertidos por meio de uma transformação matemática bem definida, à concentração do analito dentro de uma faixa específica. A faixa de aplicação do método analítico é confirmada através da validação, constatando se o método oferece níveis aceitáveis de precisão, exatidão e linearidade quando aplicado a amostras contendo o analito nos limites da faixa e também dentro dela (DE BARROS, 2002). Considera-se que a linearidade do gráfico é adequada quando o coeficiente de correlação da reta obtida não apresenta diferença estatisticamente significativa em relação à unidade (BRITO, 2003).

A faixa linear de trabalho é basicamente a faixa de concentração na qual os resultados do método são proporcionais à concentração do analito. Isso significa que, dentro dessa faixa, os resultados obtidos aumentam ou diminuem de maneira proporcional às mudanças na concentração do analito (BERTIL M, 2014). Uma maneira eficaz de avaliar a linearidade de um experimento é por meio do "quadrado do coeficiente de correlação linear", conhecido como  $R^2$ , que possui valores entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $R^2$ , maior será o grau de linearidade observado no experimento (HARRIS, 2013).

Para realizar a quantificação de um analito, é necessário conhecer a relação entre a resposta medida e a concentração desse analito. Essa relação linear pode ser estabelecida por meio de uma padronização interna ou externa, e é expressa por uma equação matemática que permite calcular a concentração do analito na amostra em questão. Essa equação é representada por uma reta que relaciona as duas variáveis (INMETRO, 2020):

---

$$y = a + bx \quad (2)$$

Onde:

y: resposta medida (sinal instrumental como absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x: concentração;

a: coeficiente linear (interseção com o eixo y, quando  $x = 0$ );

b: coeficiente angular (inclinação da curva analítica = sensibilidade).

Um método é considerado mais sensível quando pequenas mudanças na concentração do analito causam uma variação maior na resposta obtida, o que se reflete em uma inclinação maior (representada por "b") na equação que relaciona a concentração e a resposta (INMETRO, 2020).

Já os coeficientes da equação da reta são obtidos através das seguintes expressões:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n x_i(x_i - \bar{x})} \quad (3)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (4)$$

Onde:

$x_i$ : valores individuais de concentração;

$y_i$ : valores individuais de sinal instrumental;

$\bar{x}$ : média de valores de x (concentração);

$\bar{y}$ : média de valores de y (sinal instrumental).

### 2.4.3. Exatidão

A exatidão refere-se à proximidade dos resultados obtidos pelo método em relação ao valor verdadeiro ou aceito como referência. Ela é muitas vezes definida em termos de tendência ou recuperação, que nos processos analíticos refere-se aos padrões observados nos resultados ao longo do tempo, enquanto a recuperação diz respeito à quantidade do analito

---

que é recuperada ou detectada corretamente durante o processo analítico. Alguns dos processos normalmente indicados para avaliar a tendência de um método, são: uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações entre diferentes laboratórios, comparação dos resultados com um método de referência ou validado e realização de ensaios de recuperação. Essas práticas ajudam a assegurar a confiabilidade e a exatidão dos dados obtidos (INMETRO, 2020). A recuperação, assim como a tendência, também está ligada à exatidão, pois indica a quantidade do analito específico que é recuperado durante o processo, em comparação com a quantidade real presente na amostra (BRITO, 2003). A exatidão é apresentada como uma relação percentual, entre o valor medido e o valor esperado, sendo que, quanto mais próximo de 100% for o valor da recuperação, melhor será a exatidão.

#### **2.4.4. Precisão**

A precisão do processo analítico é o parâmetro utilizado para determinar o quão próximas estão várias medidas realizadas na mesma amostra. Ela é normalmente expressa por meio da repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Essas medidas são geralmente quantificadas usando o desvio padrão e o coeficiente de variação (INMETRO, 2020).

A repetibilidade de medição refere-se a uma condição específica de medição. Essa condição inclui o uso do mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local. Além disso, envolve a realização de medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (VIM, 2012). A repetibilidade pode ser quantificada em relação à dispersão dos resultados e pode ser determinada usando diferentes abordagens. Isso inclui a análise de padrões, o uso de materiais de referência ou a adição do analito em diferentes concentrações à amostra em uma faixa de trabalho específica (INMETRO, 2020).

Já a precisão intermediária diz respeito à avaliação da precisão em condições que incluem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares ao longo de um período prolongado de tempo VIM (2012). No entanto, também é possível incluir outras condições sujeitas a mudanças. Nesse tipo de estudo, é necessário definir exatamente quais condições serão variadas, como:

---

- Diferentes analistas:
- Diferentes equipamentos
- Diferentes tempos

Já a reprodutibilidade de um método é verificada observando a variação nos resultados obtidos por diferentes laboratórios. Quanto menor for a dispersão entre os resultados desses laboratórios, maior será a reprodutibilidade do método.

#### 2.4.5 Limites de Detecção e Quantificação

A determinação do limite de detecção (LD) de um método representa a concentração mais baixa do analito em uma amostra que pode ser detectada com uma certa confiabilidade usando um procedimento experimental específico (IMOTO, M. e DE FREITAS, R., 2008). Por outro lado, a determinação do limite de quantificação (LQ) refere-se à concentração mais baixa que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Tanto o LQ quanto o LD podem ser determinados pela análise de 7 replicatas dos brancos (INMETRO, 2020).

Existem diversas formas de se calcular o LD, uma delas é a partir da curva analítica, onde relaciona-se o desvio padrão dos brancos ( $s$ ) com a inclinação (coeficiente angular) da curva analítica ( $b$ ), da seguinte forma (INMETRO, 2020):

$$LD = \frac{3,3s}{b} \quad (5)$$

O LQ também pode ser calculado a partir do coeficiente angular da curva analítica e do desvio padrão dos brancos:

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (6)$$

O LQ pode ser determinado a partir do LD, porém o mais apropriado é determinar o LD a partir do LQ:

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (7)$$

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Gerais

Implementar e determinar figuras de mérito de métodos oficiais quantitativos para análises físico-químicas de amostras de água e efluente para garantir a exatidão e a precisão dos parâmetros analisados em amostras relacionadas a possíveis crimes ambientais.

#### 3.2 Específicos

Realizar estudo de implantação de métodos analíticos para determinação dos seguintes parâmetros em amostras de água e efluente: pH; condutividade elétrica; DQO; nitrogênio amoniacal ( $NH_3/NH_4^+$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

Determinar para os métodos citados as seguintes figuras de mérito: linearidade; limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ); precisão; recuperação.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Reagentes

- Água ultrapurificada
  - Ácido Sulfúrico PA, fabricante Alphatec
  - Ácido oxálico dihidratado PA, fabricante: Dinâmica
  - Acetona PA, fabricante NEON
  - Cloreto de amônio PA, fabricante Sigma-Aldrich
  - Cloreto de sódio PA, fabricante Sigma-Aldrich
  - Sulfato de Magnésio PA, fabricante Sigma-Aldrich
  - Cloreto de Cálcio, fabricante Sigma-Aldrich
  - Fosfato monobásico de potássio, fabricante Sigma-Aldrich
  - Multi cátions 1000 mg/L (Lítio, Sódio, Potássio, Amônio, Magnésio, Cálcio), fabricante SpecSol
  - Multi ânions (Brometo, Cloreto, Fluoreto, Nitrato, Fosfato, Sulfato) 1000 mg/L, fabricante SpecSol
  - Nitrato de Prata PA, fabricante Dinâmica
  - Solução Padrão de condutividade 4013 uS/cm, Hanna
-



- Solução Padrão de condutividade 12880 uS/cm, Hanna
- Tampão em pó de almofadas pH 4; 7 e 10, fabricante HACH
- Carbonato de sódio PA, fabricante Dinâmica
- Hidrogenoftalato de potássio PA, fabricante Sigma-Aldrich
- Dicromato de Potássio PA, fabricante Sigma-Aldrich
- Comprimido comercial de carbonato de Lítio 300 mg, fabricante LIterata
- Formaldeído PA, fabricante Dinâmica
- Ácido nítrico PA, fabricante Alphatec
- Nitrito de sódio PA, fabricante Sigma-Aldrich

#### **4.2. Materiais e Equipamentos**

- Balança analítica, modelo XP1203S, da fabricante Mettler Toledo, capacidade máxima 1210 g e precisão 0,001 g
  - Balão volumétrico de 1000 mL, calibrado do fabricante tkerwex
  - Balão volumétrico de 500 mL, calibrado do fabricante tkerwex
  - Balão volumétrico de 250 mL, calibrado do fabricante qualividros
  - Pipeta volumétrica de 5 mL, calibrada do fabricante TotalLab
  - Proveta de 50 mL, calibrada do fabricante Laborglas
  - Proveta de 100 mL, calibrada do fabricante Laborglas
  - Cromatógrafo iônico Metrohm modelo 930 Compact IC Flex
  - Espectrofotômetro UV-Vis, modelo Genesys 20 4001/4, fabricante Thermo Scientific
  - Coluna cromatográfica para ânions, Metrosep A Supp 7, 250/4.0, fabricante Metrohm
  - Coluna cromatográfica para cátions, Metrosep C 4 , 150/4.0, fabricante Metrohm
  - Condutivímetro, modelo HI99300, fabricante Hanna
  - Condutivímetro, modelo HI99301, fabricante Hanna
  - pHmetro, modelo FC 2022/HALO pH PROBE, fabricante Hanna
-

### **4.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES**

#### **4.3.1. Solução verificadora do tempo de retenção para cátions**

Para as soluções verificadoras dos tempos de retenção (de 2,5 mg/L e 5 mg/L) foram pesados: 0,124 g de Sulfato de Magnésio, 0,079 g de Cloreto de Amônio, 0,064 g de Cloreto de Sódio, 0,074 g de Cloreto de Cálcio, 0,357 g de Carbonato de Lítio e 0,088 g de Fosfato monobásico de Potássio e foram dissolvidos e adicionados a um balão volumétrico de 250 mL, juntamente com 0,781 mL de ácido nítrico 0,32 mol/L, que é adicionado a fim de se ter uma solução de pH 3. Por fim, o balão foi completado com água ultrapurificada até o menisco, para se obter uma solução concentrada de 100 mg/L. Em seguida, essa solução foi diluída para 2,5 mg/L e 5 mg/L, com volume final de 500 mL, no qual teve novamente seu pH corrigido.

#### **4.3.2. Eluente para Cátions**

Para 1000 mL de solução, são pesadas 0,476 g de ácido oxálico dihidratado, que é dissolvido em aproximadamente 100 mL de água, adicionado a um balão volumétrico de 1000 mL, e posteriormente é completado com água ultrapurificada até o menisco. Assim, a concentração final do efluente será 3,8 mmol/L.

#### **4.3.3. Solução verificadora do tempo de retenção para ânions**

Para as soluções verificadoras dos tempos de retenção (2,5 mg/L e 5 mg/L) de ânions, partiu-se da solução concentrada de Multiânions 1000 mg/L, que foi diluída para as concentrações de interesse. Para a concentração de 2,5 mg/L, foram pipetados 1,25 mL da solução concentrada, e 7,5 mL de formaldeído, este último é adicionado a fim de se obter uma solução com formaldeído 1,5% (v/v), com o intuito de conservar a solução. Como não há nitrito na solução concentrada, pesou-se uma massa de 0,80 mg de nitrito de sódio, que foi dissolvida e também adicionada ao balão volumétrico, junto com os volumes que foram anteriormente medidos, que teve seu volume aferido até o menisco. O mesmo foi feito para a solução de 5 mg/L, a única diferença é que foram pipetados 2,5 mL da solução concentrada, e o dobro da massa de nitrito de sódio foi adicionado, ou seja, 1,6 mg, para assim se obter uma solução de 5 mg/L de todos os ânions.

---

#### 4.3.4. Eluente para ânions

Para 1000 mL de solução, são pesadas 0,382 g de carbonato de sódio, que é dissolvido em aproximadamente 100 mL de água, mais 50 mL de acetona, que são posteriormente adicionados a um balão volumétrico de 1000 mL, o qual é completado com água ultrapurificada até o menisco. Assim, a concentração final do eluente será 3,6 mmol/L.

#### 4.3.5. Solução estoque de Nitrito

Colocou-se previamente em uma estufa, 200 mg de nitrito de sódio para ser seco durante 2 horas a uma temperatura de 105 °C. Depois foram pesadas 77,3 mg do mesmo sal e adicionadas a um balão volumétrico de 500 mL, juntamente com 15 mL de formaldeído. E o balão teve seu volume aferido até o menisco. A fim de se obter uma solução mais concentrada de nitrito de sódio, de 100 mg/L.

Obs: As soluções de nitrito são estáveis por pelo menos 1 mês (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*).

#### 4.3.6. Soluções de digestão DQO

##### I. Solução Digestora Faixa Baixa

Para a curva analítica de 5 a 100 mg/L é necessário uma solução de digestão menos concentrada. Dessa forma, para o preparo de 250 mL dessa solução foi necessário pesar 0,388 g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) previamente seco em estufa a 105°C por 2 horas e posteriormente foi dissolvido em 41,75 mL de ácido sulfúrico. É necessário aguardar esfriar para completar com água destilada o volume em balão volumétrico, e por fim, homogeneizar.

##### II. Solução digestora Faixa Alta

Para a curva analítica de 250 a 1500 mg/L é necessário uma solução de digestão mais concentrada. Dessa forma, para o preparo de 250 mL dessa solução é necessário pesar 5,108 g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) previamente seco em estufa por 105°C por 2 horas e dissolver em 41,75 mL de ácido sulfúrico. Aguardar esfriar e completar com água destilada o volume em balão volumétrico.

---

### III. Reagente de Ácido Sulfúrico

O reagente de ácido sulfúrico age como um catalisador da reação. Para o seu preparo é necessário adicionar Nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), numa proporção de 2,21 de  $AgNO_3$  para 200 mL de ácido sulfúrico concentrado. A dissolução completa não é imediata e pode levar alguns minutos.

#### 4.3.7. Solução Estoque Biftalato de Potássio

Para uma solução concentrada de 3000 mg/L de biftalato de potássio ( $C_8H_5KO_4$ ) foi necessário pesar 2,552 g de ( $C_8H_5KO_4$ ), previamente seco em estufa por 2 horas a 120 °C. São 2,552 g de biftalato de potássio para 1000 mL de água MiliQ em balão volumétrico. Esta solução é estável por até 3 meses quando guardada sob refrigeração. Relação teórica entre biftalato de potássio e a DQO: 1 mg de biftalato de potássio = 1,171 mg de  $O_2$

### 4.4. PREPARO DAS CURVAS ANALÍTICAS

#### 4.4.1. Curva Analítica para ânions ( $Cl^-$ , $F^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ e $PO_4^{3-}$ )

Os padrões da curva analítica foram feitos a partir da solução concentrada Multiânions de 1000 mg/L. A densidade da solução estoque foi medida para se obter o valor de massa o mais exato possível, que seria pesada do padrão. A partir da tabela a seguir é possível observar as massas pesadas da solução mais concentrada. Após a adição das massas de padrão, o volume foi completado com a água até atingir os 250 mL e a solução foi homogeneizada. O Formaldeído é acrescentado a cada padrão com o intuito de conservar os elementos presentes em solução.

**Tabela 2** – Preparo das soluções para determinar a curva analítica para ânions

| <b>Massa da Solução Estoque (g)</b> | <b>Volume de Formaldeído (mL)</b> | <b>Volume Final (mL)</b> | <b>Concentração ânions (mg/L)</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 0,025                               | 2,5                               | 250,0                    | 0,10                              |
| 0,126                               | 2,5                               | 250,0                    | 0,50                              |
| 0,503                               | 2,5                               | 250,0                    | 2,00                              |
| 1,256                               | 2,5                               | 250,0                    | 5,00                              |
| 2,513                               | 2,5                               | 250,0                    | 10,0                              |
| 4,271                               | 2,5                               | 250,0                    | 17,0                              |
| 6,281                               | 2,5                               | 250,0                    | 25,0                              |

#### 4.4.2. Curva Analítica nitrito

Os padrões da curva analítica do nitrito foram feitos a partir da solução estoque concentrada de 100 mg/L. A densidade da solução estoque foi medida para obter o valor de massa o mais exato possível, que seria pesada do padrão. A partir da tabela a seguir é possível observar as massas pesadas da solução mais concentrada. Após a adição das massas de padrão, o volume foi completado com a água até atingir os 250 mL e a solução foi homogeneizada.

**Tabela 3** – Preparo das soluções para determinar a curva analítica para nitrito

| <b>Massa da Solução Estoque (g)</b> | <b>Volume de Formaldeído (mL)</b> | <b>Volume Final (mL)</b> | <b>Concentração Nitrito (mg/L)</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 0,250                               | 0,25                              | 250,0                    | 0,10                               |
| 0,625                               | 0,25                              | 250,0                    | 0,25                               |
| 1,250                               | 0,25                              | 250,0                    | 0,50                               |
| 2,500                               | 0,25                              | 250,0                    | 1,00                               |
| 3,750                               | 0,25                              | 250,0                    | 1,50                               |
| 5,000                               | 0,25                              | 250,0                    | 2,00                               |

#### 4.4.3. Curva Analítica cátions

Os padrões da curva analítica de cátions foram feitos a partir da solução concentrada Multi cátions de 1000 mg/L. A densidade da solução estoque foi medida para obter o valor de massa mais exato possível, que seria pesada do padrão. A partir da tabela 4 a seguir é possível observar as massas pesadas da solução mais concentrada. Após a adição das massas de padrão, o volume foi completado com a água até atingir os 250 mL e a solução foi homogeneizada. O Ácido Nítrico é acrescentado a cada padrão com o intuito de conservar os elementos presentes em solução.

**Tabela 4** – Preparo das soluções para determinar a curva analítica para cátions

| <b>Massa da Solução Estoque (g)</b> | <b>Volume de Ácido Nítrico (mL)</b> | <b>Volume Final (mL)</b> | <b>Concentração cátions (mg/L)</b> |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 0,026                               | 0,25                                | 250,0                    | 0,10                               |
| 0,133                               | 0,25                                | 250,0                    | 0,50                               |
| 0,510                               | 0,25                                | 250,0                    | 2,00                               |
| 1,276                               | 0,25                                | 250,0                    | 5,00                               |
| 2,550                               | 0,25                                | 250,0                    | 10,0                               |
| 4,340                               | 0,25                                | 250,0                    | 17,0                               |
| 6,380                               | 0,25                                | 250,0                    | 25,0                               |

#### 4.4.4. Curva Analítica DQO Faixa Baixa (5 mg/L a 100 mg/L)

Os padrões da curva analítica da DQO foram feitos a partir da solução concentrada de Biftalato de Potássio 3000 mg/L. A partir da tabela é possível observar as massas pesadas da solução mais concentrada. Após a adição das massas de padrão, o volume foi completado com a água até atingir os 50 mL e a solução foi homogeneizada.

**Tabela 5** – Preparo das soluções da curva analítica para DQO Faixa Baixa

| <b>Massa da Solução<br/>Estoque<br/>(g)</b> | <b>Volume<br/>Final<br/>(mL)</b> | <b>Concentração DQO<br/>(mg/L)</b> |
|---------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 0,083                                       | 50,0                             | 5,0                                |
| 0,167                                       | 50,0                             | 10,0                               |
| 0,417                                       | 50,0                             | 25,0                               |
| 0,833                                       | 50,0                             | 50,0                               |
| 1,250                                       | 50,0                             | 75,0                               |
| 1,667                                       | 50,0                             | 100                                |

**4.4.5. Curva Analítica DQO Faixa Alta (250 mg/L a 1500 mg/L)**

Os padrões da curva analítica para DQO foram feitos a partir da solução concentrada de Biftalato de Potássio 3000 mg/L. A partir da tabela a seguir é possível observar os volumes pipetados da solução mais concentrada. Após a adição das massas de padrão, o volume foi completado com a água até atingir os 50 mL e a solução foi homogeneizada.

**Tabela 6** – Preparo das soluções da curva analítica para DQO Faixa Alta

| <b>Massa da Solução<br/>Estoque (g)</b> | <b>Volume<br/>Final<br/>(mL)</b> | <b>Concentração DQO<br/>(mg/L)</b> |
|-----------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 4,167                                   | 50,0                             | 250                                |
| 8,333                                   | 50,0                             | 500                                |
| 11,667                                  | 50,0                             | 700                                |
| 15,000                                  | 50,0                             | 900                                |
| 20,000                                  | 50,0                             | 1200                               |
| 25,000                                  | 50,0                             | 1500                               |

## **4.5. BRANCO DOS MÉTODOS**

### **4.5 Branco para determinação de ânions e nitrito**

Para os ânions brometo, cloreto nitrato e nitrito, foram pipetados 12 mL de água MiliQ em um *vial*, que foi levado para análise junto com os padrões.

Já para os ânions sulfato e fosfato, foi realizada uma forte diluição nos brancos, no qual o menor ponto da curva analítica, 0,10 mg/L foi diluído para cinco concentrações distintas: 0.002, 0.005, 0.01, 0.03 e 0.05 mg/L.

#### **4.5.2 Branco para determinação de cátions**

Pipetou-se 12 mL de água MiliQ em um *vial*, que foi levado para análise junto com os padrões.

#### **4.5.3 Branco para determinação de DQO**

Pipetou-se 2,5 mL de água MiliQ na cubeta de reação no lugar do padrão, juntamente com 1,5 mL de solução de digestão (solução de digestão faixa baixa ou solução de digestão faixa, dependendo da faixa que se deseja analisar) mais 3,5 mL do reagente de ácido sulfúrico.

## **4.6 AMOSTRAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS**

### **4.6.1. Amostragem e preparação da amostra para determinação de ânions**

O procedimento de amostragem utilizado está descrito na norma ASTM D4327. As amostras de água foram analisadas o mais rápido possível após a coleta. A preservação por refrigeração a 4°C foi necessária para nitrito, nitrato e fosfato. As amostras que continham partículas, foram filtradas através de um filtro pré-lavado de 0,22 micrômetros antes da análise para evitar saturação da coluna.

Para o preparo da amostra, foram pipetados 12 mL da mesma e colocado em um *vial* para análise, por se tratar de uma amostra de água, ela não foi diluída. Foi verificado se o pH da amostra se encontra dentro da faixa de trabalho da coluna utilizada. Para a coluna aniônica Metrosep A Supp 7, a faixa de pH é de 3 a 12 (SCHÄFE, 2003).

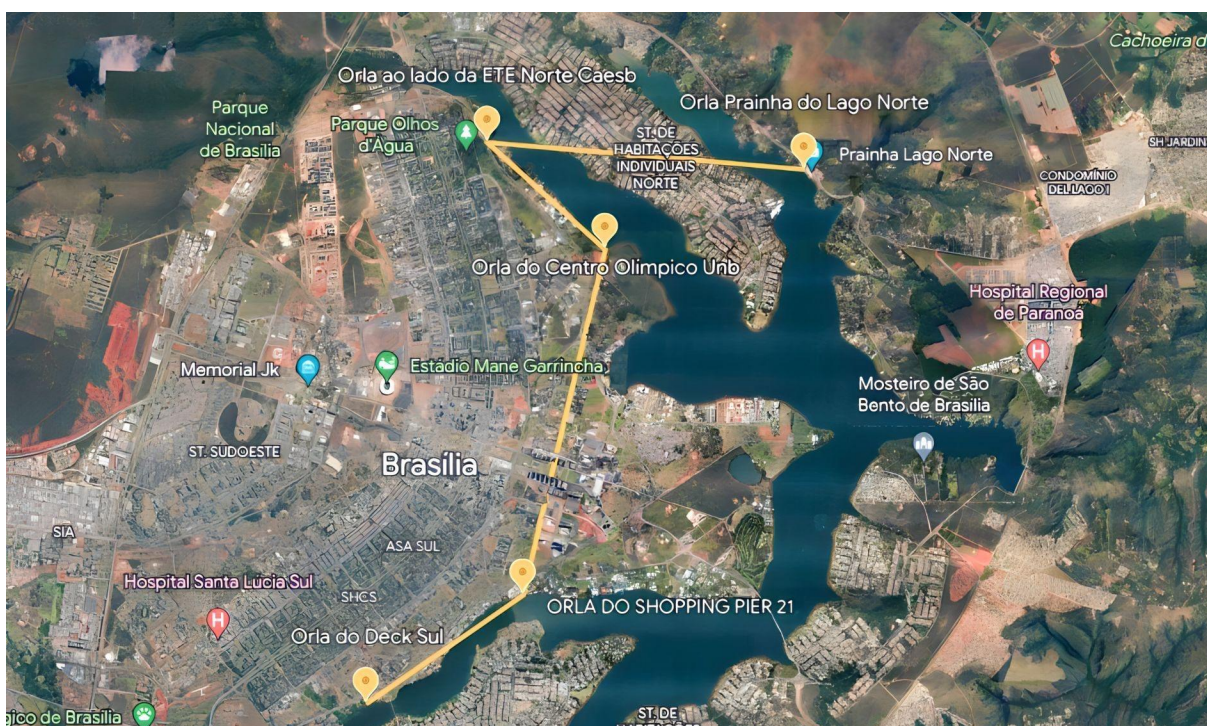
---



Também foi realizado um plano de coleta das amostras, para que fosse possível avaliar a qualidade das águas do Lago Paranoá, a partir da determinação dos parâmetros abordados neste estudo. As coletas foram realizadas em alguns pontos considerados importantes, como por exemplo, em pontos a montante e a jusante das Estações de Tratamento de Esgoto de Brasília (ETEs).

As amostras foram coletadas na orla do Lago Paranoá, nos pontos : Orla do Deck Sul, Orla do Shopping Pier 21, Orla do Centro Olímpico da Unb, Orla ao Lado da ETE Norte e Orla da Prainha do Lago Norte. A partir da figura abaixo é possível identificar a localização desses pontos a partir das marcações em amarelo:

**Figura 1 - Pontos de coleta às margens do Lago Paranoá**



#### 4.6.2. Amostragem e preparação da amostra para determinação de cátions

O procedimento de amostragem utilizado está descrito na norma ASTM D6919. As amostras foram coletadas em recipientes plásticos limpo e livre de artefatos e interferências. As amostras que não foram analisadas imediatamente, seguiram preservadas com ácido nítrico a um pH de 2. Considerando que as amostras analisadas para cátions são tipicamente preservados com ácido nítrico, ácido sulfúrico é recomendado para amônia.

Para o preparo da amostra, foram pipetados 12 mL da mesma em um *vial*, e levada para análise, por se tratar de uma amostra de água, ela não foi diluída. Foi verificado se o pH da amostra se encontra dentro da faixa de trabalho da coluna utilizada. Para a coluna catiônica Metrosep C 4, a faixa de trabalho é de 2 a 7 (Column 2017, pg. 2).

#### **4.6.3. Amostragem e preparação da amostra para determinação de DQO**

O procedimento de amostragem utilizado está descrito na metodologia 5220 D apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). No qual as amostras foram coletadas em frascos de vidro, e para aquelas cuja a análise não foi tão imediata, a amostra foi preservada por acidificação, para pH = 2 usando  $HNO_3$  concentrado.

Para o preparo da amostra, foram pipetados 2,5 mL da mesma em uma cubeta de reação, a ela foi adicionado a solução de digestão (solução de digestão faixa baixa ou solução de digestão faixa alta, dependendo da faixa que se deseja analisar) mais 3,5 mL do reagente de ácido sulfúrico. Por se tratar de uma amostra de água, ela não foi diluída.

#### **4.6.4. Amostragem e preparação da amostra para determinação do pH**

A amostra também foi coletada em recipientes plásticos limpos e livres de artefatos que possam causar interferência nas medidas, o pH foi medido tanto no local da amostragem como também no laboratório do Instituto de Criminalística da PCDF. Para a realização das medidas no laboratório mediu-se aproximadamente 50 mL da amostra, no qual foi adicionada a um becker, e lá foi medido novamente o seu pH. Após a realização das medidas a amostra foi armazenada sob refrigeração.

#### **4.6.5. Amostragem e preparação da amostra para determinação da Condutividade**

A amostra também foi coletada em recipientes plásticos limpos e livres de artefatos que possam causar interferência nas medidas, o pH foi medido tanto no local da amostragem como também no laboratório do Instituto de Criminalística da PCDF. Para a realização das medidas no laboratório mediu-se aproximadamente 50 mL da amostra, no qual foi adicionada a um becker, e lá foi medida a sua condutividade. Após a realização das medidas a amostra foi armazenada sob refrigeração.

---

## **4.7. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO EQUIPAMENTO**

### **4.7.1. Determinação dos ânions**

Equipamento: Cromatógrafo iônico Metrohm modelo 930 Compact IC Flex

Coluna: Metrosep A Supp 7 250/4.0, fabricante Metrohm

Eluente: Solução de Carbonato de Sódio 3,6 mmol/L

Volume de Injeção: 20 µL

### **4.7.2. Determinação dos cátions**

Equipamento: Cromatógrafo iônico Metrohm modelo 930 Compact IC Flex

Coluna: Metrosep C 4 150/4.0, fabricante Metrohm

Volume de Injeção: 20 µL

Eluente: Solução de Ácido Oxálico Dihidratado 3,8 mmol/L

### **4.7.3 Determinação de DQO**

Equipamento: Espectrofotômetro UV-Vis modelo modelo Genesys 20 4001/4, fabricante Thermo Scientific

Lâmpada: Tungstênio

Comprimento de onda: 420 nm para Faixa Baixa; 600 nm para Faixa Alta

### **4.7.4. Determinação do pH**

Equipamento: pHmetro modelo FC 2022/HALO pH PROBE, fabricante Hanna

Calibração: em pH 4; 7 e 10

### **4.7.5. Determinação da Condutividade**

Equipamento: Condutivímetro, modelo HI99300, faixa baixa, fabricante Hanna

Condutivímetro, modelo HI99301, faixa alta, fabricante Hanna

---

Calibração: em 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para a faixa baixa, e em 12880  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para a faixa alta.

## **4.8. PROCEDIMENTO DE LEITURA E DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO**

### **4.8.1 Determinação cromatográfica de ânions**

Seguindo a norma ASTM D4327-17 para a determinação de ânions em água por cromatografia de íons suprimidos, o cromatógrafo de íons foi configurado de acordo com as instruções do fabricante. Os alcances do detector são variáveis. As faixas normais de operação são de 1 a 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de fundo de escala. A configuração de intervalo necessária para análises depende da concentração de ânions na amostra.

O sistema foi equilibrado bombeando o eluente através da coluna analítica, do dispositivo supressor e do detector até que uma linha de base estável seja obtida (aproximadamente 15 a 20 min) e aproximadamente 10 a 15  $\mu\text{S}$  de condutividade de fundo para o eluente à base de carbonato. A purga foi realizada retirando 2 a 3 mL do eluente usando uma seringa, e a cada troca deste eluente, a purga foi efetuada novamente. Após o sistema ter sido equilibrado, e a purga realizada, as análises são iniciadas, e cada amostra demora cerca de 40 minutos para ser analisada.

Após as leituras dos brancos, padrões e amostras, o equipamento é calibrado, por meio da especificação da faixa de concentrações que será quantificado para cada analito. Para cada curva analítica individual, a nova seleção dos padrões, brancos e amostras, devem ser recalculados no Software MagIC Net. A partir disso a faixa de concentração dos padrões é especificada, e os tempos de retenção devem ser ajustados para cada analito, respeitando a faixa de flutuação, pelo fato do tempo de retenção de cada analito poder variar com o tipo e estado da guarda das colunas analíticas e a concentração do eluente.

Após a nova seleção ser recalculada, com os novos padrões especificados e os tempos de retenção ajustados, a nova curva analítica é estabelecida através das respostas da área de pico contra a concentração. Essa relação é usada para calibrar o equipamento usando um ajuste de mínimos quadrados linear para cada analito. É recomendado que o quadrado do coeficiente de correlação de determinação ( $r$ ) deve ser 0,995 para resultados precisos. Por fim, o novo método calibrado deve ser salvo no Software.

---

#### 4.8.2 Determinação cromatográfica de cátions

Seguindo a norma ASTM D6919-17 para determinação de cátions alcalinos dissolvidos e alcalinos terrosos e amônia em água e águas residuais por cromatografia iônica, o sistema cromatográfico foi equilibrado antes de usar, bombeando o eluente através do sistema até obter uma linha de base estável (aproximadamente 30 minutos).

O reagente branco foi injetado, padrão e amostra no fluxo do eluente e o cromatograma foi registrado. Com um injetor manual de circuito fixo, o excesso de amostra do eluente foi esvaziado (aproximadamente 53 volumes, ou 2 mL de loop) através da porta de injeção usando uma seringa antes da injeção. Após o sistema ter sido equilibrado, e a purga realizada, as análises são iniciadas, e cada amostra demora cerca de 20 minutos para ser analisada.

Após as leituras dos brancos, padrões e amostras, o equipamento é calibrado, por meio especificação da faixa de concentrações que será quantificado para cada analito. Para cada curva analítica individual, a nova seleção dos padrões, brancos e amostras, devem ser recalculados no Software MagIC Net. A partir disso a faixa de concentração dos padrões é especificada, e os tempos de retenção são ajustados para cada analito, respeitando a faixa de flutuação, pelo fato do tempo de retenção de cada analito poder variar com o tipo e estado da guarda e colunas analíticas e a concentração do eluente.

Após a nova seleção ser recalculada, com os novos padrões especificados e os tempos de retenção ajustados, a nova curva analítica é estabelecida através das respostas da área de pico contra a concentração. Essa relação é usada para calibrar o equipamento usando um ajuste de mínimos quadrados linear para cada analito. É recomendado que o quadrado do coeficiente de correlação de determinação ( $R^2$ ) deve ser 0,995 para resultados precisos. Por fim, o novo método calibrado deve ser salvo no Software.

#### 4.8.3 Determinação Espectrofotométrica da DQO

Para a determinação do parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi utilizada a metodologia 5220 D apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), a primeira etapa do procedimento consiste em transferir 2,5 mL de padrão, branco e amostras para as cubetas de reação, juntamente com esses volumes são adicionados 1,5 mL da solução de digestão (da Faixa Baixa ou da Faixa

Alta, dependendo da faixa que se vai analisar) e por fim, 3,5 mL do reagente de ácido sulfúrico com nitrato de prata.

Após esses volumes serem transferidos para os frascos de digestão, eles são colocados sob aquecimento no bloco digestor, o frasco de digestão contendo a amostra e os reagentes são colocados a uma temperatura específica (geralmente em torno de 150-165 °C) por 2 horas. Após a digestão, as soluções são retiradas do bloco digestor, e depois dos primeiros dez minutos elas são homogeneizadas e então, a solução é resfriada a temperatura ambiente.

O espectrofotômetro foi ligado 30 minutos antes das leituras serem iniciadas, para que a sua lâmpada pudesse aquecer. Após esse período de tempo, as leituras começaram. Para a Faixa Alta, o equipamento é zerado com o branco que tiver o menor valor de absorvância. Já para a Faixa Baixa, o equipamento é zerado com água MiliQ. A cada 10 amostras, o equipamento foi zerado novamente, e as leituras foram concluídas.

Para calcular a concentração de  $O_2$  em mg/L nas amostras, as curvas analíticas foram traçadas no Excel. Através da relação entre concentração e absorvância, o ajuste linear foi feito, e a partir das equações obtidas do ajuste linear, foram calculadas as concentrações das amostras:

$$y = a + bx \quad (3)$$

Onde  $y$  é o valor de absorvância obtido, o  $a$  é o coeficiente linear da reta,  $b$  o coeficiente angular e o  $x$  é a concentração de  $O_2$  em mg/L nas amostras.

## 5. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS

### 5.1 Linearidade

Para cada elemento analisado preparou-se uma curva analítica, para os ânions cloreto, fluoreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato a curva preparada contém 7 pontos, já para o nitrito, a curva tem apenas seis pontos, e uma faixa menor de concentração, visto que o nitrito é um elemento que aparece em pequenas quantidades, conforme a tabela 2 e a Tabela 3, respectivamente. E para cátions, a curva também contém 7 pontos, e a faixa de concentrações é a mesma que a abordada para ânions.

Realizou-se a leitura de cada solução em duplicata. Determinou-se a curva utilizando todas as medidas das áreas obtidas para cada concentração. Deve se obter  $R^2 \geq 0,995$  para se aprovar a linearidade do método.

Para a DQO também foi preparada uma curva analítica, com 7 pontos, conforme a Tabela 5. Realizou-se a leitura de cada padrão, que foram preparados em duplicata. Determinou-se a curva utilizando as medidas de absorvância para cada concentração. Também deve-se obter  $R^2 \geq 0,995$  para se aprovar a linearidade do método.

## 5.2 Precisão

A precisão foi determinada, tanto para a cromatografia iônica quanto para a DQO, a partir da repetibilidade (precisão intra-dia). Para a avaliação da repetibilidade (precisão intra-dia) de cada método, preparou-se, sob as mesmas condições (mesmo analista, mesma instrumentação, em um curto período de tempo), sete soluções analíticas utilizando a mesma amostra. Para a DQO, foram analisadas sete soluções para a faixa baixa, com concentração de 25 mg/L, e sete para a faixa alta, cuja concentração era de 700 mg/L.

Já na cromatografia iônica, tanto para cátions como para ânions, foram feitas oito replicatas com concentração de 10 mg/L, cada, para que assim fosse possível avaliar a repetibilidade dos métodos. Em seguida, submeteu-se as soluções às condições do equipamento descritas no item 4.7 deste trabalho. A precisão pode ser expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), segundo a fórmula:

$$DPR = \frac{DP \cdot 100}{CMD} \quad (8)$$

onde “DP” é o desvio padrão e “CMD” é a concentração média determinada.

Para garantir que o método seja considerado preciso e confiável, o desvio padrão relativo entre as réplicas deve ser igual ou inferior a 5%, de acordo com a ANVISA. Já segundo o INMETRO, o DPR depende da faixa de concentração do analito de interesse, quanto menor for a concentração a ser analisada, maior será o DPR aceito.

## 5.3 Exatidão

A recuperação do analito foi estimada pela análise de amostras fortificadas com padrões de concentrações conhecidas (INMETRO, 2020). O estudo de exatidão foi avaliado

numericamente por meio da tendência, e a tendência pode ser expressa como a recuperação analítica, expressa pela seguinte equação:

$$\frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \times 100\% \quad (9)$$

Por se tratar de métodos validados, cuja exatidão desejava-se apenas confirmar, o ensaio foi realizado a partir de 6 determinações, contemplando o uso de um padrão cuja concentração era de 10 mg/L, para cromatografia de ânions e cátions, de 0,5 mg/L para nitrito. Já para a DQO, foram realizadas 3 determinações, de 25 mg/L para DQO faixa baixa e 700 mg/L, para a faixa alta. Ou seja, foram feitas três replicatas para a DQO, e seis replicatas para a cromatografia iônica, sendo o volume da solução de recuperação composto por 50% do volume de padrão, designado para cada método, e os 50% de volume da amostra.

#### 5.4 Limite de Detecção

O limite de detecção tanto para os íons cloreto, fluoreto, brometo, nitrato e nitrito quanto para os íons catiônicos e para a DQO, foram calculados a partir dos valores de resposta obtidos para oito brancos. Tirou-se o desvio padrão da resposta dos brancos, e a partir disso e do coeficiente angular da reta traçada para cada elemento/faixa foram calculados os limites de detecção. A partir da equação 5, chegou-se ao LD:

$$LD = \frac{3,3 s}{b} \quad (5)$$

Já para os íons sulfato e fosfato, o limite de detecção foi obtido através de uma forte diluição, no qual foram preparados 5 padrões de valores: 0,002 mg/L, 0,003 mg/L, 0,01 mg/L, 0,03 mg/L e 0,05 mg/L, para identificar qual a menor concentração em que se obteria sinal de condutividade. Constatada a menor concentração em que se obteve sinal analítico, é possível chegar ao valor de LD, pois essa menor concentração seria o valor do limite de detecção.

#### 5.5 Limite de Quantificação

O limite de quantificação tanto para os íons cloreto, fluoreto, brometo, nitrato e nitrito quanto para os íons catiônicos e para a DQO, foram calculados a partir dos valores de resposta obtidos para oito brancos. Tirou-se o desvio padrão da resposta dos brancos, e a partir disso e do coeficiente angular da reta traçada para cada elemento/faixa foram calculados os limites de quantificação.



Já para os íons sulfato e fosfato, o limite de quantificação foi obtido através do limite de detecção, a partir da seguinte expressão:

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (10)$$

## 5.6 pH e Condutividade

Foram medidos o pH e a condutividade das amostras antes de cada tipo de análise, no local da coleta e ao chegarem no laboratório, para verificar se o valor de pH e condutividade de cada amostra permanecia o mesmo.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Linearidade

#### a) Cromatografia Iônica

Nas tabelas 7 e 8 estão os resultados para as curvas analíticas obtidas para a variação da condutividade com a concentração dos cátions e ânions ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Li^+$ ) e ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ ). Esses resultados mostram linearidade adequada,  $R^2=0,995$  (quadrado do coeficiente de correlação), para todos os íons analisados, incluindo o nitrito. Para o nitrito, é possível verificar a linearidade a partir da figura 3. E para os cátions, encontra-se na figura 4.

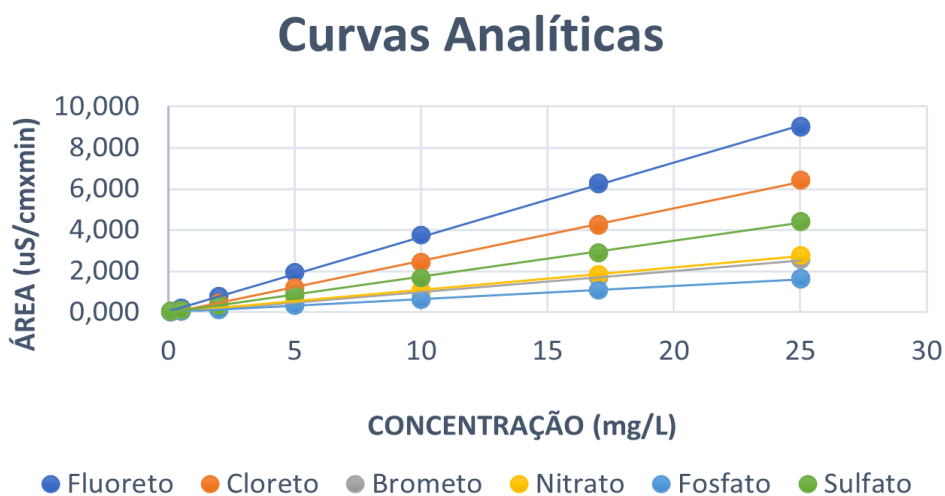
**Tabela 7 – Resultados do parâmetro linearidade para ânions**

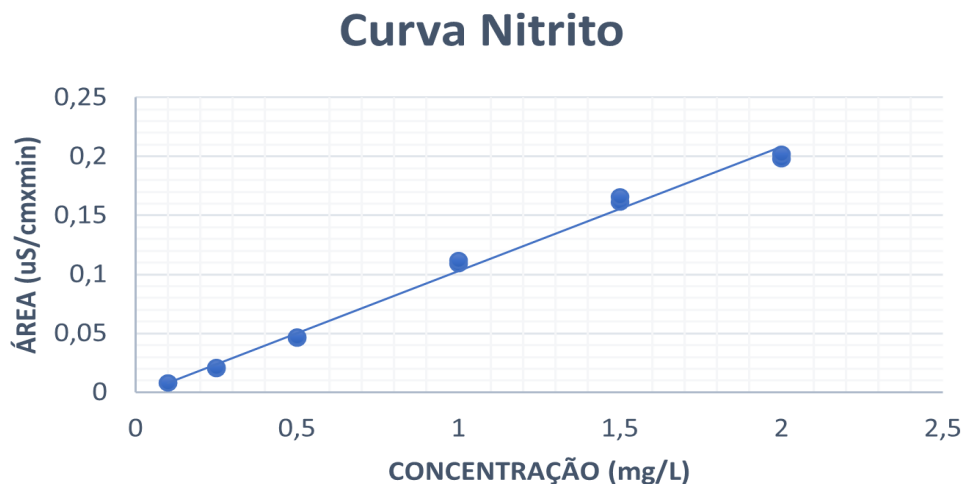
| Ânions   | Equação da Curva Analítica | $R^2$  | CV (%) da Equação da Curva analítica |
|----------|----------------------------|--------|--------------------------------------|
| Fluoreto | $Y = 0,3619x + 0,053$      | 0,9996 | 3,22                                 |
| Cloreto  | $Y = 0,2568x - 0,0676$     | 0,9994 | 3,80                                 |
| Brometo  | $Y = 0,1024x - 0,0312$     | 0,9990 | 5,40                                 |
| Nitrato  | $Y = 0,11x - 0,0077$       | 0,9993 | 4,46                                 |
| Fosfato  | $Y = 0,0643x - 0,0095$     | 0,9990 | 1,64                                 |
| Sulfato  | $Y = 0,1737x - 0,0028$     | 0,9992 | 4,25                                 |
| Nitrito  | $Y = 0,1055x - 0,0026$     | 0,9970 | 2,93                                 |

O método seguido para calcular o coeficiente de variação da curva analítica foi descrito por Miller *et al.* (2018), no livro *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. No qual, primeiro foi calculado os valores de y correspondentes a cada valor de x e, em seguida, calculado o desvio padrão e a média desses valores de y. Posteriormente, foram calculados os resíduos, que são as diferenças entre os valores observados de y e os valores estimados pela equação da reta. Logo após, o desvio padrão dos resíduos foi calculado para representar a dispersão dos dados em relação à reta ajustada. A média ( $\mu$ ) dos valores observados de y também foi calculada para determinar o ponto médio da distribuição. E por fim, o Coeficiente de Variação (CV) foi calculado a partir do desvio padrão ( $\sigma$ ) e da média ( $\mu$ ) dos dados.

$$CV (\%) = \left(\frac{\sigma}{\mu}\right) * 100 \quad (11)$$

**Figura 2-** Gráfico curvas analíticas para Fluoreto, Cloreto, Brometo, Nitrato, Fosfato e Sulfato

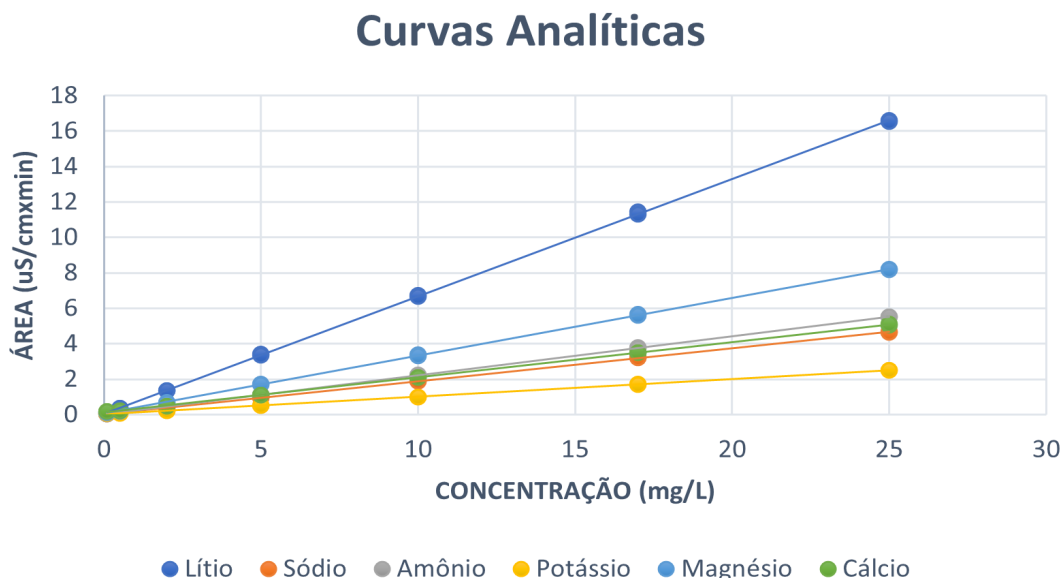


**Figura 3** - Gráfico curva analítica para o Nitrito

A partir das curvas analíticas obtidas, é possível observar um coeficiente de variação baixo para os íons, exceto para a curva do brometo, que obteve um maior valor de CV. Apesar do alto valor de CV, ele ainda encontra-se dentro do limite estabelecido pelo INMETRO, que para a faixa de concentração da curva do brometo, é de até 7,3 %. De modo geral, os dados apresentam pouca dispersão em torno da curva ajustada, ou seja, significa que os pontos experimentais tendem a se concentrar próximos à curva ajustada, o que aponta uma boa precisão e reprodutibilidade das medidas. Em outras palavras, os resultados obtidos são consistentes e têm uma pequena margem de erro em relação à curva teórica.

**Tabela 8** – Resultados do parâmetro linearidade para cátions

| Cátions  | Equação da Curva Analítica | $R^2$  | CV (%) da Equação da Curva analítica |
|----------|----------------------------|--------|--------------------------------------|
| Lítio    | $Y = 0,6626x + 0,055$      | 0,9999 | 0,46                                 |
| Sódio    | $Y = 0,1862x + 0,0257$     | 0,9999 | 0,93                                 |
| Amônio   | $Y = 0,2202x + 0,0252$     | 0,9999 | 0,94                                 |
| Potássio | $Y = 0,0991x + 0,0194$     | 0,9997 | 2,66                                 |
| Magnésio | $Y = 0,3264x + 0,0623$     | 0,9999 | 0,90                                 |
| Cálcio   | $Y = 0,1988x + 0,1146$     | 0,9998 | 2,50                                 |

**Figura 4-** Gráfico curva analítica para cátions

A partir dos dados da tabela 8 e da figura 4, é possível perceber uma elevada correlação linear para método tratado, ou seja, a condutividade e a concentração estão altamente correlacionadas e o coeficiente de determinação  $R^2$  é próximo de 1,0, indicando que qualquer aumento ou diminuição da concentração deve favorecer proporcionalmente o aumento ou a redução da resposta (NETO, 2010). Os coeficientes de variação obtidos para as curvas de cada cátion, também foram baixos, indicando uma ótima precisão e reprodutibilidade das medidas.

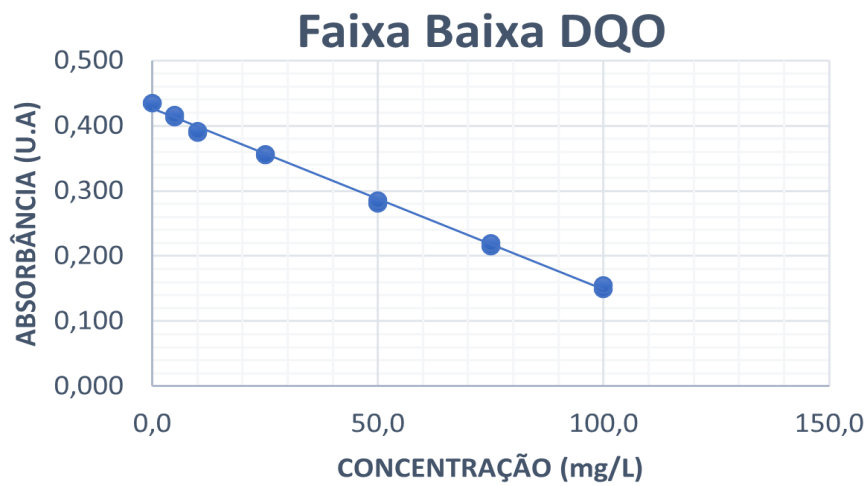
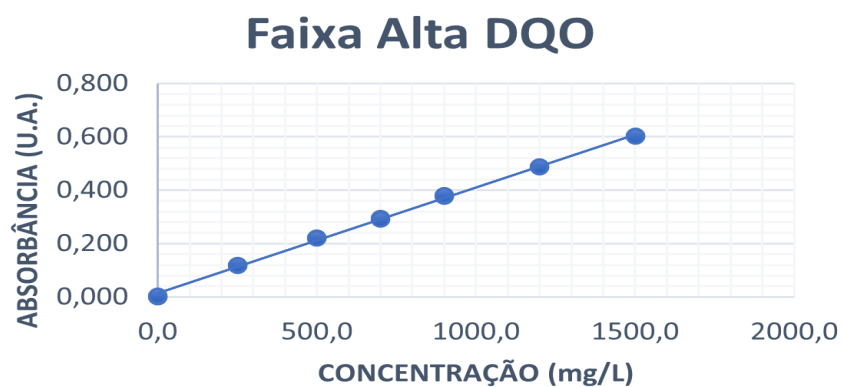
A avaliação da precisão dos métodos será feita mais a frente em um teste específico. No entanto, no teste de linearidade, há uma indicação de que a precisão dos dois métodos, aniônico e catiônico, é boa o suficiente. Isso é confirmado a partir da variação percentual relativa (DPR) pequena, menor que 5%, obtida para cada curva analítica.

#### **b) Demanda Química de Oxigênio**

As regressões lineares entre as absorvâncias e concentrações, ou seja, as curvas analíticas para DQO, obtidas através do método dos mínimos quadrados, apresentaram linearidade adequada,  $R^2 > 0,995$  (quadrado do coeficiente de correlação linear), para as duas faixas analisadas. É possível observar os resultados dessas calibrações na tabela 9 a seguir e nas figuras 5 e 6 abaixo.

**Tabela 9** – Resultados do parâmetro linearidade para DQO

|                            | <b>Faixa Baixa</b>       | <b>Faixa Alta</b>     |
|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Equação da Curva Analítica | $Y = - 0,0028x + 0,4261$ | $Y = 0,0004x - 0,014$ |
| $R^2$                      | 0,9970                   | 0,9992                |
| CV (%)                     | 3,63                     | 1,75                  |

**Figura 5** - Gráfico curva analítica para a Faixa Baixa**Figura 6** - Gráfico curva analítica para a Faixa Alta

Para ambas as faixas da DQO, também foi possível observar uma elevada correlação linear para os dois métodos, ou seja, a absorbância e a concentração estão altamente correlacionadas e o coeficiente de determinação  $R^2$  é próximo de 1,0, indicando que qualquer

aumento ou diminuição da concentração deve favorecer proporcionalmente o aumento ou a redução da resposta.

No teste de linearidade realizado, há uma indicação de que a precisão dos dois métodos é boa o suficiente, isso é observado a partir da variação percentual relativa (CV) pequena, para as duas curvas analíticas. O baixo valor do coeficiente de variação é um indicativo de que o método é confiável e os resultados obtidos são consistentes e precisos, o que é especialmente importante para análises de DQO, uma vez que essa é uma medida crucial para avaliar a carga orgânica e a poluição das águas e efluentes.

## **6.2 Precisão**

### **a) Cromatografia Iônica**

A partir da avaliação da repetibilidade na cromatografia iônica, é possível perceber que ambos os métodos, aniônico e catiônico, apresentaram variações pequenas, ou seja, um baixo desvio padrão relativo. Os desvios obtidos para os cátions foi ainda muito menor que os limites recomendados pela ANVISA e INMETRO. Isso significa que, ao repetir o método sob as mesmas condições, foram obtidos valores semelhantes e pouco variáveis. Essa consistência reforça a confiabilidade dos resultados e a precisão do método utilizado.

A tabela 10 a seguir mostra os resultados obtidos para a precisão em termo de repetibilidade, para os 7 ânions analisados. Já na tabela 11 estão os resultados do parâmetro precisão a nível de repetibilidade para cátions.

---

**Tabela 10** – Resultados do parâmetro precisão em termo de repetibilidade para ânions

| <b>Amostras</b><br><b>(10 mg/L)</b> | <b>Fluoreto</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Cloreto</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Brometo</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Nitrato</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Fosfato</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Sulfato</b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Amostras</b><br><b>(0,5 mg/L)</b> | <b>Nitrito</b><br><b>(mg/L)</b> |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1                                   | 10,28                            | 9,61                            | 9,94                            | 10,77                           | 9,70                            | 9,23                            | 1                                    | 0,403                           |
| 2                                   | 10,30                            | 9,15                            | 10,02                           | 10,84                           | 9,94                            | 9,46                            | 2                                    | 0,411                           |
| 3                                   | 10,31                            | 9,65                            | 10,00                           | 10,70                           | 9,61                            | 9,06                            | 3                                    | 0,377                           |
| 4                                   | 10,27                            | 9,61                            | 9,94                            | 11,77                           | 9,13                            | 8,49                            | 4                                    | 0,417                           |
| 5                                   | 10,51                            | 9,86                            | 10,20                           | 10,06                           | 9,24                            | 8,65                            | 5                                    | 0,342                           |
| 6                                   | 10,42                            | 9,25                            | 10,12                           | 11,00                           | 9,80                            | 9,25                            | 6                                    | 0,413                           |
| 7                                   | 10,34                            | 9,67                            | 10,04                           | 10,80                           | 9,61                            | 9,31                            | 7                                    | 0,417                           |
| 8                                   | 10,21                            | 9,07                            | 9,92                            | 10,69                           | 9,62                            | 9,12                            | 8                                    | 0,367                           |
| Média                               | 10,33                            | 9,48                            | 10,02                           | 10,83                           | 9,58                            | 9,07                            |                                      | 0,393                           |
| DP                                  | 0,10                             | 0,29                            | 0,10                            | 0,47                            | 0,27                            | 0,33                            |                                      | 0,030                           |
| DPR(%)                              | 0,93                             | 3,01                            | 0,97                            | 4,32                            | 2,83                            | 3,69                            |                                      | 7,130                           |

DP: desvio-padrão; DPR(%): desvio-padrão relativo;

Os resultados de DPR apresentados também ficaram abaixo do recomendado pela ANVISA, de 5%, exceto o nitrito, que obteve um DPR de 7,13%. Embora o desvio padrão relativo obtido para o nitrito não esteja de acordo com os requisitos da ANVISA, o resultado ainda está dentro dos limites estabelecidos pelo INMETRO, que para concentrações de até 1 mg/L do componente analisado, sendo que o valor da amostra usada no teste de precisão foi de 0,5 mg/L, estabelece um DPR de até 11%, ou seja, ainda assim os resultados de nitrito apresentaram uma ótima precisão. A alta instabilidade do nitrito pode ser a razão pela qual ele apresenta um desvio padrão relativo maior em comparação com os outros elementos, pois o nitrito é facilmente convertido a nitrato por meio de um processo chamado nitrificação.

Ou seja, os resultados obtidos para este método no ensaio de precisão, estão dentro dos limites especificados nas normas. E o método é capaz de fornecer resultados consistentes e precisos, mesmo quando repetido várias vezes. Isso é um indicativo positivo de que o método é adequado para o propósito pretendido e que os resultados obtidos são confiáveis. Essa consistência nos resultados é fundamental para garantir a qualidade e a confiabilidade das análises realizadas.

**Tabela 11** – Resultados do parâmetro precisão em termo de repetibilidade para cátions

| <b>Amostras<br/>(10 mg/L)</b> | <b>Lítio<br/>(mg/L)</b> | <b>Sódio<br/>(mg/L)</b> | <b>Amônio<br/>(mg/L)</b> | <b>Potássio<br/>(mg/L)</b> | <b>Magnésio<br/>(mg/L)</b> | <b>Cálcio<br/>(mg/L)</b> |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1                             | 9,84                    | 9,91                    | 9,88                     | 9,94                       | 9,85                       | 9,83                     |
| 2                             | 9,85                    | 9,91                    | 9,85                     | 10,00                      | 9,87                       | 9,93                     |
| 3                             | 9,98                    | 10,05                   | 9,97                     | 9,98                       | 10,07                      | 10,03                    |
| 4                             | 9,96                    | 10,02                   | 9,95                     | 10,05                      | 9,93                       | 9,96                     |
| 5                             | 9,89                    | 9,95                    | 9,90                     | 9,98                       | 9,96                       | 10,01                    |
| 6                             | 9,92                    | 9,95                    | 9,89                     | 9,92                       | 9,94                       | 9,73                     |
| 7                             | 9,92                    | 9,97                    | 9,95                     | 10,06                      | 9,93                       | 9,82                     |
| 8                             | 9,88                    | 9,95                    | 9,93                     | 9,84                       | 9,76                       | 10,21                    |
| Média                         | 9,90                    | 9,96                    | 9,91                     | 9,97                       | 9,91                       | 9,94                     |
| DP                            | 0,05                    | 0,05                    | 0,04                     | 0,07                       | 0,09                       | 0,15                     |
| DPR (%)                       | 0,50                    | 0,49                    | 0,41                     | 0,71                       | 0,89                       | 1,52                     |

O baixo desvio padrão obtido para cada elemento, de ambos os métodos, indica que os resultados obtidos tendem a ser consistentes e próximos da média. Já o baixo desvio padrão relativo indica que a variação entre as repetições do ensaio é pequena em relação ao valor médio. Ou seja, esses parâmetros indicam que os resultados são reproduzíveis e têm uma menor probabilidade de serem influenciados por erros aleatórios. Portanto, é possível concluir que o método utilizado é confiável e produz resultados consistentes, o que aumenta a precisão das medições realizadas.

As tabelas de 12 e 13 a seguir mostram os resultados das análises das amostras para ânions, os coeficientes de variação foram calculados para as replicatas das amostras, com o intuito de analisar a reprodutibilidade dos resultados em cada amostra. Cada tabela apresenta o resultado para um grupo de ânions, ou cátions, de cada amostra analisada.



**Tabela 12-** Resultados das análises das amostras para ânions

|                 | Amostra Deck Sul |       |        | Amostra Prainha |       |        | Amostra C.O. |       |        |
|-----------------|------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|--------------|-------|--------|
|                 | N                | Média | CV (%) | N               | Média | CV (%) | N            | Média | CV (%) |
| <b>Fluoreto</b> | 6                | 0,06  | 3,95   | 4               | 0,04  | 4,85   | 4            | 0,07  | 5,66   |
| <b>Cloreto</b>  | 6                | 11,43 | 3,13   | 4               | 6,83  | 1,42   | 4            | 7,00  | 1,20   |
| <b>Brometo</b>  | 6                | 0,18  | 7,50   | 4               | 0,17  | 3,50   | 4            | 0,16  | 3,72   |
| <b>Nitrato</b>  | 6                | 1,05  | 3,56   | 4               | 2,15  | 2,18   | 4            | 2,3   | 0,22   |
| <b>Nitrito</b>  | 6                | 0,24  | 2,33   | 4               | 0,01  | 0      | 4            | 0,02  | 0      |
| <b>Fosfato</b>  | 6                | <LD   | <LD    | 4               | <LD   | -      | 4            | <LD   | -      |
| <b>Sulfato</b>  | 6                | 1,25  | 3,80   | 4               | 0,78  | 1,48   | 4            | 0,86  | 2,40   |

N: número de replicatas; <LD: abaixo do Limite de Detecção, (-): não identificado

**Tabela 13-** Resultados das análises das amostras para ânions

|                 | Amostra Píer 21 |       |        | Amostra ETE Norte |       |        |
|-----------------|-----------------|-------|--------|-------------------|-------|--------|
|                 | N               | Média | CV (%) | N                 | Média | CV (%) |
| <b>Fluoreto</b> | 4               | 0,04  | 7,26   | 4                 | <LD   | -      |
| <b>Cloreto</b>  | 4               | 7,33  | 3,24   | 4                 | 8,31  | 0,78   |
| <b>Brometo</b>  | 4               | 0,16  | 3,17   | 4                 | 0,15  | 3,28   |
| <b>Nitrato</b>  | 4               | 2,6   | 1,40   | 4                 | 0,2   | 5,59   |
| <b>Nitrito</b>  | 4               | 0,07  | 14,30  | 4                 | <LD   | -      |
| <b>Fosfato</b>  | 4               | <LD   | -      | 4                 | <LD   | -      |
| <b>Sulfato</b>  | 4               | 0,74  | 1,33   | 4                 | <LD   | -      |

N: número de replicatas; <LD: abaixo do Limite de Detecção; (-): não identificado

Para a amostra Deck Sul, foram feitas seis replicatas, mais do que para o restante das amostras, pelo fato desta amostra ter sido a escolhida para fazer a recuperação de ambos os métodos, aniônico e catiônico. Essa abordagem de múltiplas replicatas para a amostra utilizada na recuperação ajuda a garantir que os resultados sejam mais confiáveis e relevantes, contribuindo para uma análise mais precisa dos métodos de recuperação utilizados nessa área específica de estudo. O nitrito foi o elemento que obteve o maior valor de coeficiente de variação, isso pode estar associado a baixa instabilidade deste elemento, pois em soluções aquosas o nitrito pode se converter rapidamente em nitrato, devido a processos de oxidação química ou biológica.

Os coeficientes de variação encontrados para as replicatas das amostras se mostraram muito satisfatórios, apesar de alguns elementos como o fluoreto, brometo, nitrato e nitrito não apresentarem CV de acordo com o limite estabelecido pelo ANVISA, de 5%, eles ainda obedecem às especificações designadas pelo INMETRO, que para cada faixa de concentração do analito na amostra, ele designa um CV específico. Pois a imprecisão de um método aumenta à medida que a concentração do analito diminui. A tabela a seguir fornece CV alvos para uma gama de concentrações do analito.

**Figura 7 - Critério de aceitação para repetibilidade**

| Analito % | Fração Mássica (C) | Unidade         | DPR, % |
|-----------|--------------------|-----------------|--------|
| 100       | 1                  | 100%            | 1,3    |
| 10        | 10 <sup>-1</sup>   | 10%             | 1,9    |
| 1         | 10 <sup>-2</sup>   | 1%              | 2,7    |
| 0,1       | 10 <sup>-3</sup>   | 0,1%            | 3,7    |
| 0,01      | 10 <sup>-4</sup>   | 100 ppm (mg/kg) | 5,3    |
| 0,001     | 10 <sup>-5</sup>   | 10 ppm (mg/kg)  | 7,3    |
| 0,0001    | 10 <sup>-6</sup>   | 1 ppm (mg/kg)   | 11     |
| 0,00001   | 10 <sup>-7</sup>   | 100 ppb (µg/kg) | 15     |
| 0,000001  | 10 <sup>-8</sup>   | 10 ppb (µg/kg)  | 21     |
| 0,0000001 | 10 <sup>-9</sup>   | 1 ppb (µg/kg)   | 30     |

**Fonte:** INMETRO, 2020.

As tabelas 14 e 15, apresentam os resultados das análises de todos os elementos das amostras, para cátions. Os coeficientes de variação foram calculados para as replicatas das amostras, com o intuito de analisar a reprodutibilidade dos resultados em cada amostra.

**Tabela 14-** Resultados das análises das amostras para cátions

|                 | Amostra Deck Sul |       |        | Amostra Prainha |       |        | Amostra C.O. |       |        |
|-----------------|------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|--------------|-------|--------|
|                 | N                | Média | CV (%) | N               | Média | CV (%) | N            | Média | CV (%) |
| <b>Lítio</b>    | 6                | <LD   | -      | 4               | <LD   | -      | 4            | <LD   | -      |
| <b>Sódio</b>    | 6                | 13,03 | 0,61   | 4               | 8,79  | 0,17   | 4            | 9,00  | 0,80   |
| <b>Amônio</b>   | 6                | 0,73  | 2,64   | 4               | 0,39  | 2,53   | 4            | 0,32  | 6,70   |
| <b>Potássio</b> | 6                | 3,56  | 0,81   | 4               | 5,11  | 0,23   | 4            | 4,13  | 0,92   |
| <b>Magnésio</b> | 6                | 1,26  | 2,16   | 4               | 1,14  | 0,87   | 4            | 1,17  | 4,46   |
| <b>Cálcio</b>   | 6                | 9,97  | 1,86   | 4               | 9,66  | 1,26   | 4            | 8,65  | 1,56   |

N: número de replicatas; <LD: abaixo do Limite de Detecção; (-): não identificado

Não foi possível quantificar sódio para as amostras Pier 21 e ETE Norte pelo fato do pH dessas amostras terem sido corrigidos com a base NaOH, para que a amostra acidificada ficasse com o pH na faixa aceitável para a coluna de cátions, que é de 2 -12. Como o NaOH é uma base que contém sódio, a quantificação desse analito foi inviabilizada.

**Tabela 15-** Resultados das análises das amostras para cátions

|                 | Amostra Pier 21 |       |        | Amostra ETE Norte |       |        |
|-----------------|-----------------|-------|--------|-------------------|-------|--------|
|                 | N               | Média | CV (%) | N                 | Média | CV (%) |
| <b>Lítio</b>    | 4               | <LD   | -      | 4                 | <LD   | -      |
| <b>Sódio</b>    | 4               | *     | *      | 4                 | *     | *      |
| <b>Amônio</b>   | 4               | <LD   | -      | 4                 | <LD   | -      |
| <b>Potássio</b> | 4               | 10,67 | 0,79   | 4                 | 14,65 | 4,08   |
| <b>Magnésio</b> | 4               | 0,93  | 2,76   | 4                 | 1,91  | 4,49   |
| <b>Cálcio</b>   | 4               | 7,48  | 1,73   | 4                 | 7,12  | 1,99   |

(\*) Elemento não quantificado na amostra; <LD: abaixo do Limite de Detecção; (-): não identificado

A maioria dos valores de CV calculados para as replicatas de cada amostra também estão dentro do limite recomendado pela ANVISA, de até 5%, exceto o amônio, que para a amostra do centro olímpico, apresentou um CV de 6,7%, apesar de não atender a especificação da ANVISA, esse valor se encontra do limite designado pelo INMETRO, que para a faixa de concentração do amônio encontrada na amostra, é de 11%, de acordo com a figura 7. O fato do amônio possuir um maior desvio padrão relativo em relação aos demais elementos pode estar associado à sua maior instabilidade. Já que em ambientes aquosos, ele se converte rapidamente em amônia por processos químicos. Essa conversão frequente causa flutuações significativas nos níveis de amônio medidos.

A partir do coeficiente de variação das replicatas das amostras, é possível observar que não há grande variação entre os valores de cada análise, ou seja, não há uma grande dispersão dos valores. Esse resultado é indicativo de uma maior consistência e homogeneidade dos dados.

#### **b) Demanda Química de Oxigênio**

As abordagens analíticas propostas demonstraram uma precisão consistente e confiável em termos de repetibilidade. Apresentando um baixo desvio padrão relativo em ambos os métodos, faixa baixa e alta, todos os resultados estão abaixo do limite máximo de 5,0%, conforme recomendado pela ANVISA, para estudos de validação analítica (BRASIL, 2003). Os resultados obtidos a partir do ensaio de precisão a nível de repetibilidade para DQO, faixa baixa e faixa alta, estão na tabela 20 a seguir:

---

**Tabela 16** – Resultados do parâmetro precisão a nível de repetibilidade para DQO

|                  | Abs.    | Faixa Baixa [ $O_2$ mg/L] | Abs.   | Faixa Alta [ $O_2$ mg/L] |
|------------------|---------|---------------------------|--------|--------------------------|
| <b>Repetição</b> |         |                           |        |                          |
| 1                | 0,355   | 25,60                     | 0,295  | 702,5                    |
| 2                | 0,356   | 25,23                     | 0,295  | 702,5                    |
| 3                | 0,356   | 25,23                     | 0,290  | 690                      |
| 4                | 0,357   | 24,80                     | 0,295  | 702,5                    |
| 5                | 0,356   | 25,23                     | 0,288  | 685                      |
| 6                | 0,358   | 24,51                     | 0,287  | 682,5                    |
| 7                | 0,356   | 25,23                     | 0,290  | 690                      |
| Média            | 0,3563  | 25,13                     | 0,291  | 693,60                   |
| DPR (%)          | 0,267   | 1,26                      | 1,20   | 1,26                     |
| DP               | 0,00096 | 0,343                     | 0,0035 | 8,76                     |

DP: desvio-padrão; DPR(%): desvio-padrão relativo

Os dois métodos de DQO apresentaram excelente precisão, indicando que o método é preciso e confiável, com uma boa capacidade de reproduzir resultados consistentes, ou seja, significa que o método possui uma boa repetibilidade, pois os resultados obtidos são pouco variáveis.

A tabela abaixo, apresenta os resultados das avaliações das amostras. Todas as amostras coletadas foram digeridas apenas na Faixa Baixa, por se tratarem de amostras que eram perceptíveis, visualmente, que não teriam uma carga orgânica tão alta.

**Tabela 17 – Resultados da avaliação das amostras para DQO FB**

|    | <b>Amostras</b> | <b>Abs</b> | <b>concentração (mg/L)</b> | <b>CV (%)</b> |
|----|-----------------|------------|----------------------------|---------------|
| 1  | DECK SUL        | 0,375      | 18,40                      |               |
| 2  | DECK SUL        | 0,374      | 18,80                      | 4,98          |
| 3  | DECK SUL        | 0,370      | 20,20                      |               |
| 4  | ETE NORTE       | 0,331      | 34,23                      | 4,61          |
| 5  | ETE NORTE       | 0,337      | 32,07                      |               |
| 6  | PIER 21         | 0,327      | 35,70                      | 0,72          |
| 7  | PIER 21         | 0,328      | 35,31                      |               |
| 8  | CENTRO OLÍMPICO | 0,365      | 21,98                      | 3,40          |
| 9  | CENTRO OLÍMPICO | 0,360      | 23,07                      |               |
| 10 | PRAINHA         | 0,370      | 20,20                      | 3,70          |
| 11 | PRAINHA         | 0,367      | 21,30                      |               |

Todas as amostras coletadas apresentaram uma DQO relativamente baixa, a amostra que obteve uma maior demanda de oxigênio foi a coletada no lago às margens do Pier 21, local que também apresentou uma maior quantidade de lixo descartado às suas margens.

A amostra coletada logo após a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Norte apresentou um valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) consideravelmente maior do que as outras amostras. Essa área também era caracterizada por ocupações irregulares, ou seja, havia invasões

O coeficiente de variação (CV) baixo para as replicatas de amostras da DQO indica uma menor variação entre os valores de cada análise, ou seja, uma menor dispersão dos resultados. Isso significa que as medições das replicatas foram consistentes e próximas da média. Indica uma maior precisão e confiabilidade nos resultados, pois a variação entre as repetições do ensaio é pequena em relação ao valor médio. Todos os valores de CV obtidos estão dentro do limite recomendado pela ANVISA, de 5%.

### 6.3 Exatidão

#### a) Cromatografia Iônica

O estudo de precisão foi realizado para avaliar como todos os ânions e cátions estudados podem ser recuperados a partir da adição de uma substância padrão de concentração conhecida a uma amostra coletada nas margens do Deck Sul. As tabelas 18 e 19

apresentam os resultados da avaliação da exatidão para ânions. Não foi detectado a presença de fosfato na amostra escolhida para fazer a recuperação, dessa forma, o valor real da concentração desse analito na amostra da recuperação deveria ser apenas 5 mg/L, que é o valor referente a contribuição do padrão usado na fortificação, pois foi adicionado 25 mL do padrão, com concentração de 10 mg/L, e os outros 25 mL de amostra. Já as tabelas 20 e 21 apresentam os resultados da avaliação da exatidão para cátions.

---

**Tabela 18**– Resultados da avaliação da exatidão para ânions

| <b>Amostras</b> | <b>Fluoreto<br/>real<br/>(mg/L)</b> | <b>Fluoreto<br/>exp.<br/>(mg/L)</b> | <b>REC<br/>(%)</b> | <b>Cloreto<br/>real<br/>(mg/L)</b> | <b>Cloreto<br/>exp.<br/>(mg/L)</b> | <b>REC<br/>(%)</b> | <b>Brometo<br/>real<br/>(mg/L)</b> | <b>Brometo<br/>exp.<br/>(mg/L)</b> | <b>REC<br/>(%)</b> | <b>Nitrato<br/>real<br/>(mg/L)</b> | <b>Nitrato<br/>exp.<br/>(mg/L)</b> | <b>REC<br/>(%)</b> |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1               | 5,030                               | 5,313                               | 105,6              | 10,80                              | 10,24                              | 94,8               | 5,10                               | 4,80                               | 94,10              | 6,76                               | 7,00                               | 103,6              |
| 2               | 5,030                               | 5,289                               | 105,2              | 10,89                              | 10,22                              | 93,8               | 5,09                               | 4,83                               | 94,90              | 6,80                               | 6,94                               | 102,1              |
| 3               | 5,030                               | 5,327                               | 105,9              | 10,93                              | 10,26                              | 93,9               | 5,09                               | 4,89                               | 96,00              | 6,77                               | 7,00                               | 103,4              |
| 4               | 5,031                               | 5,403                               | 107,4              | 10,05                              | 10,03                              | 99,8               | 5,08                               | 4,95                               | 97,40              | 6,77                               | 7,12                               | 105,2              |
| 5               | 5,032                               | 5,363                               | 106,6              | 10,05                              | 10,4                               | 103,5              | 5,08                               | 4,92                               | 96,90              | 6,79                               | 7,00                               | 103,1              |
| 6               | 5,032                               | 5,359                               | 106,5              | 10,07                              | 9,3                                | 92,4               | 5,08                               | 4,90                               | 96,50              | 6,81                               | 7,00                               | 102,8              |
| Média           | 5,030                               | 5,34                                | 106,2              | 10,47                              | 10,08                              | 96,4               | 5,09                               | 4,88                               | 95,97              | 6,78                               | 7,01                               | 103,4              |
| DPR (%)         | 0,020                               | 0,76                                | 0,8                | 4,30                               | 3,95                               | 4,5                | 0,13                               | 1,15                               | 1,30               | 0,29                               | 0,84                               | 1,0                |

real: valor esperado; REC: recuperação; DPR: Desvio Padrão Relativo



**Tabela 19** – Resultados da avaliação da exatidão para ânions

| Amostras | Sulfato     |                     |         | Fosfato     |                    |         | Nitrito     |                     |         |
|----------|-------------|---------------------|---------|-------------|--------------------|---------|-------------|---------------------|---------|
|          | real (mg/L) | Sulfato exp. (mg/L) | REC (%) | real (mg/L) | Fosfato exp. (ppm) | REC (%) | real (mg/L) | Nitrito exp. (mg/L) | REC (%) |
| 1        | 5,63        | 5,16                | 91,65   | 5           | 5,19               | 103,8   | 0,366       | 0,328               | 89,61   |
| 2        | 5,67        | 5,14                | 90,70   | 5           | 5,17               | 103,4   | 0,365       | 0,334               | 91,51   |
| 3        | 5,64        | 5,20                | 92,19   | 5           | 5,26               | 105,2   | 0,370       | 0,334               | 90,27   |
| 4        | 5,62        | 5,20                | 92,52   | 5           | 5,13               | 102,6   | 0,370       | 0,338               | 91,35   |
| 5        | 5,60        | 5,20                | 92,90   | 5           | 5,26               | 105,2   | 0,367       | 0,333               | 90,73   |
| 6        | 5,61        | 5,24                | 93,40   | 5           | 5,29               | 105,8   | 0,370       | 0,325               | 87,84   |
| Média    | 5,63        | 5,2                 | 92,24   | 5           | 5,2                | 104,3   | 0,368       | 0,332               | 90,22   |
| DPR (%)  | 0,44        | 0,69                | 1,00    | 0           | 1,20               | 1,20    | 0,620       | 1,41                | 1,50    |

real: valor esperado; exp: experimental; REC: recuperação;

Apenas o nitrito, sulfato e fluoreto, não atenderam as especificações da ANVISA, que estabelece um limite de  $100\% \pm 5\%$ . Apesar de não atenderem aos limites estabelecidos pela ANVISA, eles ainda estão dentro do limite estabelecido pelo INMETRO que designa uma faixa de  $80\% - 110\%$ , para o valor de até  $10 \text{ mg/L}$  do analito, que é o valor utilizado como padrão na fortificação de todos os íons, menos para o nitrito, no qual foi utilizado um padrão de  $0,5 \text{ mg/L}$ . O nitrito também obteve ótimas recuperações, assim como todos os outros íons. As tabelas 20 e 21 apresentam os resultados da avaliação de exatidão para cátions.

**Tabela 20** – Resultados da avaliação da exatidão para cátions

| Amostras | Lítio       |                   |         | Sódio       |                   |         | Amônio      |                    |         |
|----------|-------------|-------------------|---------|-------------|-------------------|---------|-------------|--------------------|---------|
|          | real (mg/L) | Lítio exp. (mg/L) | REC (%) | real (mg/L) | Sódio exp. (mg/L) | REC (%) | real (mg/L) | Amônio exp. (mg/L) | REC (%) |
| 1        | 5           | 4,93              | 98,6    | 11,49       | 11,52             | 100,3   | 5,36        | 5,31               | 99,1    |
| 2        | 5,00        | 4,88              | 97,6    | 11,52       | 11,42             | 99,1    | 5,36        | 5,26               | 98,1    |
| 3        | 5,00        | 4,93              | 98,6    | 11,59       | 11,53             | 99,5    | 5,38        | 5,36               | 99,6    |
| 4        | 5,00        | 4,90              | 98,0    | 11,50       | 11,49             | 99,9    | 5,35        | 5,30               | 99,1    |
| 5        | 5,01        | 4,90              | 97,8    | 11,47       | 11,46             | 99,9    | 5,37        | 5,32               | 99,1    |
| 6        | 5,02        | 4,87              | 97,0    | 11,52       | 11,45             | 99,4    | 5,36        | 5,32               | 99,3    |
| Média    | 5,01        | 4,90              | 97,9    | 11,52       | 11,48             | 99,7    | 5,36        | 5,31               | 99,0    |
| DPR (%)  | 0,178       | 0,50              | 0,630   | 0,36        | 0,37              | 0,43    | 0,20        | 0,61               | 0,51    |

real: valor esperado; exp: experimental; REC: recuperação; [ ]: concentrações em mg/L

A partir da tabela abaixo é possível observar os limites de recuperação, para cada faixa de concentração, impostos pelo INMETRO como critério de aceitação.

**Figura 8-** Critério de aceitação para recuperação

| Analito, % | Fração Mássica (C) | Unidade         | Recuperação média, % |
|------------|--------------------|-----------------|----------------------|
| 100        | 1                  | 100%            | 98 – 102             |
| 10         | 10 <sup>-1</sup>   | 10%             | 98 – 102             |
| 1          | 10 <sup>-2</sup>   | 1%              | 97 – 103             |
| 0,1        | 10 <sup>-3</sup>   | 0,1%            | 95 – 105             |
| 0,01       | 10 <sup>-4</sup>   | 100 ppm (mg/kg) | 90 – 107             |
| 0,001      | 10 <sup>-5</sup>   | 10 ppm (mg/kg)  | 80 – 110             |
| 0,0001     | 10 <sup>-6</sup>   | 1 ppm (mg/kg)   | 80 – 110             |
| 0,00001    | 10 <sup>-7</sup>   | 100 ppb (µg/kg) | 80 – 110             |
| 0,000001   | 10 <sup>-8</sup>   | 10 ppb (µg/kg)  | 60 – 115             |
| 0,0000001  | 10 <sup>-9</sup>   | 1 ppb (µg/kg)   | 40 – 120             |

Fonte: INMETRO, 2020

**Tabela 21–** Resultados da avaliação da exatidão para cátions

| Amostras | Potássio       |                            |            | Magnésio       |                            |            | Cálcio         |                          |            |
|----------|----------------|----------------------------|------------|----------------|----------------------------|------------|----------------|--------------------------|------------|
|          | real<br>(mg/L) | Potássio<br>exp.<br>(mg/L) | REC<br>(%) | real<br>(mg/L) | Magnésio<br>exp.<br>(mg/L) | REC<br>(%) | real<br>(mg/L) | Cálcio<br>exp.<br>(mg/L) | REC<br>(%) |
| 1        | 6,75           | 6,78                       | 100,4      | 5,60           | 5,49                       | 98,0       | 9,96           | 9,99                     | 100,3      |
| 2        | 6,78           | 6,70                       | 98,8       | 5,64           | 5,45                       | 96,6       | 9,89           | 9,92                     | 100,3      |
| 3        | 6,79           | 6,79                       | 100,0      | 5,64           | 5,53                       | 98,0       | 9,92           | 9,95                     | 100,3      |
| 4        | 6,77           | 6,69                       | 98,8       | 5,62           | 5,47                       | 97,3       | 9,98           | 9,99                     | 100,1      |
| 5        | 6,77           | 6,70                       | 98,9       | 5,63           | 5,49                       | 97,5       | 9,92           | 10,11                    | 101,9      |
| 6        | 6,79           | 6,75                       | 99,4       | 5,63           | 5,39                       | 95,7       | 9,98           | 10,15                    | 101,7      |
| Média    | 6,78           | 6,74                       | 99,4       | 5,63           | 5,47                       | 97,2       | 9,95           | 10,02                    | 100,8      |
| DPR (%)  | 0,22           | 0,66                       | 0,69       | 0,27           | 0,87                       | 0,91       | 0,38           | 0,91                     | 0,0        |

real: valor esperado;exp: experimental; REC: recuperação;

A recuperação de todos os cátions analisados, foram excelentes, e ficaram dentro dos limites especificados pela ANVISA, de 100% ± 5%, e também dentro dos limites estabelecidos pelo INMETRO, 80% – 110%. Isso significa que o método está fornecendo resultados próximos ao valor real ou conhecido, ou seja, refere-se ao ótimo desempenho do método em recuperar a quantidade ou concentração esperada. A partir dos resultados apresentados é possível observar que ambos os métodos cromatográficos apresentaram recuperações excelentes, sempre dentro dos limites estabelecidos, demonstrando a eficácia e a confiabilidade desses métodos analíticos no presente estudo. Indicando que o método analítico está funcionando corretamente e que as etapas de preparação da amostra, análise e

quantificação estão sendo executadas com precisão. Isso é importante para garantir a validade dos resultados analíticos.

### b) Demanda Química de Oxigênio

A exatidão da demanda Química de Oxigênio, para as duas faixas, foi calculada a partir da recuperação de uma amostra de água, coletada no Lago Paranoá, às margens do Deck Sul. A concentração da amostra foi determinada experimentalmente, em triplicata. E a recuperação foi obtida através da adição de um volume de padrão, cuja concentração é conhecida, a um volume de amostra. Foram preparados 50 mL de uma solução de recuperação, no qual foram adicionados 25 mL de um padrão cuja concentração era de 25 mg/L, para a faixa baixa, e um padrão de 700 mg/L, para a faixa alta, e os outros 25 mL foram completados com volume de amostra. A partir das tabelas 22 e 23 é possível os resultados da avaliação da exatidão para a DQO faixa baixa e DQO faixa alta, respectivamente.

**Tabela 22**– Resultados da avaliação da exatidão para DQO FB.

| Amostras<br>recuperação | Amostra<br>Deck Sul<br>Abs. | Amostra          |                      | Concentração $O_2$       |       | Recuperação<br>(%) |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|--------------------------|-------|--------------------|
|                         |                             | Padrão<br>(mg/L) | Encontrada<br>(mg/L) | $O_2$ Esperada<br>(mg/L) |       |                    |
| 1                       | 0,365                       | 18,40            | 12,5                 | 21,99                    | 21,70 | 101,33             |
| 2                       | 0,363                       | 18,80            | 12,5                 | 22,71                    | 21,90 | 103,70             |
| 3                       | 0,361                       | 20,20            | 12,5                 | 23,43                    | 22,60 | 103,67             |
| Média                   | 0,363                       | 19,13            | 12,5                 | 22,71                    | 22,07 | 102,90             |
| DPR(%)                  | 0,550                       | 4,94             |                      | 3,17                     | 2,14  | 1,34               |

**Tabela 23** – Resultados da avaliação da exatidão para DQO FA.

| Amostras<br>recuperação | Amostra<br>Deck Sul<br>Abs. | Amostra          |                      | Concentração $O_2$       |        | Recuperação<br>(%) |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|--------------------------|--------|--------------------|
|                         |                             | Padrão<br>(mg/L) | Encontrada<br>(mg/L) | $O_2$ Esperada<br>(mg/L) |        |                    |
| 1                       | 0,157                       | 18,40            | 350                  | 357,5                    | 359,20 | 99,53              |
| 2                       | 0,154                       | 18,80            | 350                  | 350                      | 359,60 | 97,33              |
| 3                       | 0,158                       | 20,20            | 350                  | 360                      | 360,09 | 99,98              |
| Média                   | 0,157                       | 19,13            | 350                  | 355,83                   | 359,63 | 98,95              |
| DPR(%)                  | 0,370                       | 4,94             | 0,0                  | 1,46                     | 0,12   | 1,43               |

Os resultados obtidos para ambas as faixas, baixa e alta, e nas duas faixas de concentração, de 25 mg/L e 700 mg/L, foram excelentes. Visto que as soluções de recuperação foram preparadas a partir da fortificação da amostra com um padrão (25 mg/L para a faixa baixa ou 700 mg/L, para a faixa alta), 50 mL de uma solução de recuperação foi preparada, no qual 25 mL desse volume era referente ao padrão, e os 25 mL eram de amostra.

As recuperações obtidas em ambas as faixas, estão dentro das especificações recomendadas pela ANVISA de  $100\% \pm 5\%$ . As ótimas recuperações indicam a eficiência do método analítico em recuperar a quantidade de matéria orgânica oxidável presente na amostra.

#### 6.4 Limite de Detecção

##### a) Cromatografia Iônica

As tabelas 24 e 25 apresentam os LDs para ambos os métodos, cátions e ânions. O limite de detecção foi avaliado a partir da análise em duplicata de oito brancos, por meio do desvio padrão dos sinais analíticos e do coeficiente angular das curvas analíticas, para todos os analitos, exceto para os ânions sulfato e fosfato. Para esses últimos íons citados foi realizada uma forte diluição, no qual foram preparadas cinco padrões cujas concentrações eram de 0,002 mg/L, 0,003 mg/L, 0,01 mg/L, 0,03 mg/L e 0,05 mg/L, pois a partir da análise dos brancos não é possível calcular o LD para esse íons, já que não houve resposta analítica para eles.

**Tabela 24**– Valores de LD para ânions

|           | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $NO_3^-$ | $NO_2^-$ | $SO_4^{2-}$ | $PO_4^{3-}$ |
|-----------|-------|--------|--------|----------|----------|-------------|-------------|
| LD (mg/L) | 0,007 | 0,203  | 0,036  | 0,072    | 0,013    | 0,030       | 0,050       |

**Tabela 25**– Valores de LD para cátions

|           | $Ca^+$ | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | $NH_4^+$ | $Na^+$ | $Li^+$ |
|-----------|--------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| LD (mg/L) | 0,008  | 0,030     | 0,039 | 0,296    | 0,030  | 0,300  |

A partir da análise dos resultados obtidos para o LD, tanto para cátions como para ânions, é possível observar valores baixos para este parâmetro, indicando que o método tem alta sensibilidade e é capaz de identificar até mesmo quantidades mínimas da substância analisada. Ou seja, permite a identificação e quantificação até mesmo de pequenas quantidades dos analitos, mesmo em amostras com menores concentrações dos mesmos.

### **b) Demanda Química de Oxigênio**

A tabela 26 mostra os LDs para ambas as faixas de concentração analisadas na DQO, faixa baixa (de 5 mg/L a 100 mg/L) e alta (de 250 mg/L a 1500 mg/L), que foram obtidos a partir da análise de oito brancos. A partir das respostas obtidas para os brancos, foram calculados os limites de detecção, por meio do desvio padrão desses sinais analíticos e do coeficiente angular da curva analítica, de cada faixa. Esses resultados mostram, a partir dos valores obtidos para esse parâmetro, que o método analítico é sensível e pode detectar concentrações muito baixas de matéria orgânica oxidável na amostra de água.

**Tabela 26**– Valores de LD para DQO FB e FA

|              | <b>Faixa Baixa</b> | <b>Faixa Alta</b> |
|--------------|--------------------|-------------------|
| LD<br>(mg/L) | 1,10               | 17,10             |

Com os resultados de LD obtidos para ambas as faixas da DQO, é possível perceber que este parâmetro apresentou valores pequenos nas duas faixas, indicando que o método analítico possui uma boa sensibilidade. Com um LD baixo, o método também é capaz de fornecer resultados confiáveis e detalhados, permitindo uma análise mais abrangente e precisa das amostras analisadas.

## **6.5 Limite de Quantificação**

### **a) Cromatografia Iônica**

O LQ para ambos os métodos, cátions e ânions, exceto para os ânions sulfato e fosfato, foi avaliado a partir da análise em duplicata de oito brancos. Por meio do desvio padrão dos sinais analíticos, e do coeficiente angular das curvas analíticas para cada analito, e um fator multiplicador de 10. Já para os íons sulfato e fosfato, o LQ foi obtido a partir do LD, utilizando a equação 7. É possível observar os valores de LQs para ambos os métodos a partir das tabelas 27 e 28.

**Tabela 27**– Valores de LQ para ânions

|           | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $NO_3^-$ | $NO_2^-$ | $SO_4^{2-}$ | $PO_4^{3-}$ |
|-----------|-------|--------|--------|----------|----------|-------------|-------------|
| LQ (mg/L) | 0,020 | 0,620  | 0,108  | 0,219    | 0,038    | 0,099       | 0,165       |

**Tabela 28**– Valores de LQ para cátions

|           | $Ca^+$ | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | $NH_4^+$ | $Na^+$ | $Li^+$ |
|-----------|--------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| LQ (mg/L) | 0,025  | 0,092     | 0,120 | 0,900    | 0,088  | 0,920  |

Com os baixos valores de LQ obtidos para ambos os métodos, é possível afirmar que os dois métodos são capazes de detectar e quantificar concentrações baixas das substâncias analisadas com boa precisão e confiabilidade. Permitindo identificar e quantificar pequenas quantidades das substâncias de interesse, ampliando a aplicabilidade dos métodos e possibilitando a análise de amostras com concentrações mais baixas.

#### b) Demanda Química de Oxigênio

O LQ para ambas as faixas, baixa e alta, foi obtido por meio do desvio padrão dos sinais analíticos, dos oito brancos e do coeficiente angular das curvas analíticas para cada analito, e um fator multiplicador de 10, como mostra a equação 6. A partir da tabela 29 é possível verificar os valores dos limites de quantificação para a faixa baixa e faixa alta da DQO.

**Tabela 29**– Valores de LQ para DQO FB e FA

|           | Faixa Baixa | Faixa Alta |
|-----------|-------------|------------|
| LQ (mg/L) | 3,30        | 51,80      |

Com os valores de LQ obtidos para as duas faixas da DQO, é possível perceber que o método analítico é capaz de quantificar concentrações relativamente baixas de matéria orgânica oxidável na amostra com precisão e confiabilidade. Um LQ baixo permite que sejam realizadas medições precisas em amostras com baixa carga de matéria orgânica. Isso é fundamental para monitorar a qualidade da água, avaliar a eficiência de processos de tratamento e identificar possíveis fontes de poluição.

## 6.6 pH e Condutividade

Os valores de pH e condutividade foram medidos nos locais de coleta e ao chegarem no laboratório, não houve diferença significativa entre as medidas realizadas em campo com aquelas realizadas no laboratório. As amostras foram preservadas em uma geladeira móvel durante as coletas, para que a temperatura fosse mantida. Ao chegarem no laboratório, as amostras foram mantidas a 4°C. Os valores de pH e condutividade podem ser visualizados na tabela abaixo.

**Tabela 30**– Valores de pH e Condutividade para as amostras coletadas

| Amostra         | pH in loco | pH no Laboratório | Condutividade in loco (uS/cm) | Condutividade no Laboratório (uS/cm) | Temp. in loco (°C) |
|-----------------|------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| DECK SUL        | 7,69       | 7,70              | 201                           | 201                                  | 22,03              |
| ETE NORTE       | 7,71       | 7,71              | 80                            | 80                                   | 24,70              |
| CENTRO OLÍMPICO | 9,30       | 9,31              | 107                           | 107                                  | 24,70              |
| PRAINHA         | 7,90       | 7,90              | 107                           | 107                                  | 25,10              |
| PIER 21         | 7,70       | 7,70              | 107                           | 107                                  | 23,60              |

A única amostra que apresentou um alto valor de pH foi a amostra coletada às margens do lago Paranoá, dentro do Centro Olímpico da Unb. A princípio não foi possível saber o que ocasionou o aumento do pH dessa amostra, visto que o local onde a amostra foi coletada não apresentava situações irregulares, como descarte irregular de lixo ou ocupações irregulares. Dessa forma, seria necessária uma investigação mais aprofundada para saber o real motivo que ocasionou essa elevação no pH.

## 7. CONCLUSÃO

Tanto a Cromatografia Iônica quanto a Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentaram um ótimo desempenho em linearidade, precisão e exatidão. Ambos os métodos demonstraram excelente relação linear, com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) próximos de 1,0. A precisão também foi admirável, com variações percentuais relativas (DPR) abaixo de 5%, para a maioria dos casos. Além disso, os métodos mostraram excelentes recuperações, atendendo aos limites estabelecidos pelo INMETRO, em todos os casos, evidenciando sua capacidade de recuperar com precisão os íons e matéria orgânica oxidável adicionados às amostras e reproduzir resultados consistentes. Esses métodos também apresentaram baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), mostrando alta sensibilidade na identificação e quantificação de íons e matéria orgânica oxidável, mesmo em concentrações baixas.

A análise das amostras nas margens do Lago Paranoá identificou áreas potenciais de contaminação, especialmente próxima ao Shopping Pier 21, onde indícios de descarte irregular de lixo urbano foram encontrados. Essa região apresentou o maior valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e condutividade entre todas as amostras analisadas. Além disso, a amostra coletada próxima à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Norte, onde ocorrem as invasões, teve valor de DQO semelhante a amostra coletada às margens do Shopping Pier 21.

Esses valores significativos podem ser atribuídos, ao menos em parte, às atividades relacionadas às invasões e ao despejo irregular de lixo urbano. Embora o CONAMA não estabeleça um valor máximo específico para a DQO em corpos hídricos como um lago, critérios propostos por Chapman & Kimstach (1996) indicam um limite de 20 mg/L para águas superficiais não poluídas. Os fatores citados anteriormente podem contribuir para a contaminação do ambiente local, enfatizando ainda mais a importância de monitorar e abordar esses problemas para proteger a qualidade ambiental e a saúde pública na região.

Os outros elementos quantificados nas amostras, como cátions e ânions, não apresentaram valores acima dos limites estabelecidos em legislação. Apenas a amostra coletada às margens do centro olímpico da Unb, que apresentou um maior valor de pH, muito maior do que o das outras amostras coletadas. Entretanto, seria necessária uma investigação mais aprofundada, para saber o que ocasionou essa elevação do pH. Por fim, a partir da implementação desses métodos foi possível determinar as figuras de mérito necessárias para análises físico-químicas, assegurando a exatidão e precisão dos parâmetros avaliados em amostras de água.

---



## 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Vicente et al. **Água e contaminação por agrotóxicos no Distrito Federal, Brasil**. Cadernos de Agroecologia, v. 13, n. 1, 2018.

American Society for Testing and Materials, **ASTM D4327** Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography, 2017

American Society for Testing and Materials, **ASTM D6919** Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography, 2017

Apha. 1998. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington DC.

AQUINO, Sérgio F. de; SILVA, Silvana de Queiroz; CHERNICHARO, Carlos AL. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, p. 295-304, 2006.

ARAÚJO, Hiram; IRIS, Ademário. E-book - **Análise Instrumental - Uma Abordagem Prática**. São Paulo: Grupo GEN, 2021. E-book. ISBN 9788521637486. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637486/>. Acesso em: 29 mai. 2023.

BERTIL, M.; ÖRNEMARK, U. **The fitness for purpose of analytical methods: laboratory guide to method validation and related topics. A laboratory guide to method validation and related topics**, LGC, Teddington, Middlesex, UK, 2014.

BRASIL, Resolução RE. n 899, de 29 de maio de 2003. **Guia para a Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**. Diário Oficial da União, Brasília, v. 2, 2003.

BRITO, Natilene Mesquita et al. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 13, 2003.

CARMO, Jenniffer Unfer do. **Uma revisão crítica sobre os métodos analíticos para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO)**. 2021.

CHAPMAN, Deborah; KIMSTACH, Vitaly. **Selection of water quality variables. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring**, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, p. 59-126, 1996.

**Column Manual Metrosep C4**, Metrohm, 2017. Disponível em: [https://www.metrohm.com/pt\\_br/products/8/1078/81078049.html](https://www.metrohm.com/pt_br/products/8/1078/81078049.html). Acesso em 13/06/2023.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE CONAMA - Dispõe sobre a classificação dos Corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**.

CUNHA, Ananda Helena et al. O reúso de água no Brasil: a importância da reutilização de água no país. **Enciclopédia Biosfera**, v. 7, n. 13, 2011.

---

DE BARROS, Cleide Bassani. **Validação de métodos analíticos**. Biológico, São Paulo v. 64, n. 2, p. 175-177, 2002.

Despoluição de Bacias Hidrográficas. **Atlas Esgotos**, 2023. Disponível em: [Atlas Esgotos](#). Acesso em: 13/03/2023

DOS SANTOS ALVES, Wellmo et al. **Avaliação da qualidade da água e estado trófico do Ribeirão das Abóboras**, em rio Verde–GO, Brasil. Geosciences= Geociências, v. 36, n. 1, p. 13-29, 2017.

DOS SANTOS CAMPO, Vanessa Christina Lopes; DE OLIVEIRA, Patrícia Cristina Cunha Nunes. **Contaminação de corpos d' água em Brasília por inflamáveis: Lago Paranoá**. TECNOLOGIAS EM PROJEÇÃO, v. 10, n. 2, p. 135-144, 2019.

EURACHEM WORKING GROUP et al. The fitness for purpose of analytical methods: **A laboratory guide to method validation and related topics**. <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>, 1998.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

IMOTO, Marvina Natsue; DE FREITAS, Renato João Sossela. **Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em análise de resíduos de pesticidas organohalogenados por cromatografia em fase gasosa**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 18, 2008.

INMETRO, **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos–DOQ-CGCRE-008**. Revisão 09–JUN, 2020.

JACKSON, Peter E. **Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 20, n. 6-7, p. 320-329, 2001

MACHADO, José Luiz Flores; PERUFFO, Nazário; LIMA, José do Espírito Santo. **Projeto Estudo da Vulnerabilidade a Contaminação dos Mananciais Subterrâneos decorrente da Extração do carvão Mineral**. 1984.

MICHALSKI, Rajmund. **Ion chromatography applications in wastewater analysis**. *Separations*, v. 5, n. 1, p. 16, 2018.

MICHALSKI, Rajmund. **Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater**. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 36, n. 2, p. 107-127, 2006.

MILLER, James; MILLER, Jane C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Pearson education, 2018.

MONTEIRO, L. R. et al. **Caracterização iônica de águas salinas e salobras por cromatografia de íons**. 2011.

NAIME, Roberto; FAGUNDES, Rosângela Schuch. **Controle da qualidade da água do Arroio Portão Portão**, RS. Pesquisas em Geociências, v. 32, n. 1, p. 27-35, 2005

---

---

NASCIMENTO, Sérgio Augusto de Moraes et al. **Hidrogeoquímica e índice de saturação dos minerais no sistema aquífero do Alto Cristalino de Salvador**, Bahia. 2008.

NETO, B. Barros; SCARMINIO, IEDA SPACINO; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria**. In: . Bookman, 2010.

RIBANI, Marcelo et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química nova, v. 27, p. 771-780, 2004.

ROCHA, Iolanda. **Xapuri Socioambiental**, 2023. Disponível em: [Pesquisadores da UnB afirmam que Rio Melchior está morrendo](#). Acesso em 30/05/2023

ROSA, Maria Clara Veloso Soares; UCKER, Fernando Ernesto. **Influência do lençol freático na condutividade elétrica e PH em cemitério. Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 1, 2019.

SCHÄFER, Helwig; LÄUBLI, Markus; DÖRIG, Roland. **Ion chromatography. Metrohm Monograph**, v. 50143, n. 11, 2003.

SHUQAIR, SHUQAIR MAHMUD SAID. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná**. Universidade de São Paulo, IPEN: São Paulo, 2002.

VALENTE, José Pedro Serra; PADILHA, Pedro Magalhães; SILVA, Assunta Maria Marques. **Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu-SP**. Eclética Química, v. 22, p. 49-66, 1997

VIEIRA, Maurrem Ramon. **Os principais parâmetros monitorados pelas sondas multiparâmetros são: pH, condutividade, temperatura, turbidez, clorofila ou cianobactérias e oxigênio dissolvido**. Agencia Nacional das Aguas-ANA-2015, 2019.

VITÓ, Camila Vieira Goudinho et al. **Avaliação da qualidade da água: determinação dos possíveis contaminantes da água de poços artesianos na região noroeste fluminense**. Acta Biomédica Brasiliensia, v. 7, n. 2, p. 59-75, 2016

**Vocabulário Internacional de Metrologia**: conceitos fundamentais e gerais e termos associados, 1ª Edição Luso Brasileira, Duque de Caxias, Inmetro, 2012.

ZUCCARI, MARIA LUCIA; GRANER, CELSO AUGUSTO FESSEL; LEOPOLDO, PAULO R. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo**. 2005.

---