

MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS, VOLUMÉTRICOS E POTENCIOMÉTRICOS PARA ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E SUA APLICAÇÃO NO AQUÍFERO CENOZÓICO DA BACIA DO BAIXO TEJO, PORTUGAL

Manuela SIMÕES

Centro de Investigação em Ciências e Engenharia Geológica (CICEGe), Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Quinta da Torre.
CEP 2829-516. Caparica, Portugal. Endereço eletrónico: mmsr@fct.unl.pt

Introdução

Área de Estudo

Metodologia

Métodos Cromatográficos - Quantificação dos iões Cloreto, Sulfato, Nitrato, Nitrito, Fluoreto, Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio

Método Volumétrico - Quantificação do Ião Bicarbonato

Método Potenciométrico (Eléctrodo de ião-selectivo) - Quantificação dos iões Sódio, Cálcio e Potássio

Discussão dos Resultados

Balço Iónico e Cálculo do Erro

Conclusão

Agradecimentos

Referências Bibliográficas

RESUMO – A actual necessidade de monitorização da qualidade da água obriga a um elevado número de determinações analíticas que podem seguir metodologias tradicionais ou outras, em resultado do avanço tecnológico. A adequação dos métodos analíticos a cada situação depende do que se pretende analisar e do rigor pretendido. Por vezes a escolha é ilógica. Depende do operador, se está ou não familiarizado com a técnica, ou da disponibilidade do laboratório em aparelhagem sofisticada e necessária para aplicação de metodologias modernas. Neste trabalho são abordadas metodologias de análise química quantitativa que podem ser usadas na determinação de iões em solução aquosa. É apresentado um caso de estudo onde foram utilizados, com resultados bastante satisfatórios, métodos cromatográficos de permuta iónica, volumétricos e potenciométricos, para quantificar iões cloreto, sulfato, bicarbonato, nitrato, nitrito, fluoreto, fosfato, cálcio, sódio, potássio e magnésio em águas subterrâneas do aquífero cenozóico do Baixo Tejo em Almada (Portugal).

Palavras-chave: Cromatografia iónica, volumetria, eléctrodo de ião-selectivo, água subterrânea, aquífero Cenozóico, Baixo Tejo.

ABSTRACT – *M. Simões - Chromatographic, titration and ion-selective electrode methods for chemical analysis of groundwater samples and their application on the cenozoic aquifer system in the Lower Tagus Basin, Portugal.* The water monitoring is a growing need today which forces to a high number of analytic determinations that can be done by several analytical methodologies in result of the technological progress. The suitability of the analytic methods in each situation depends on what is intended to be analyzed and its required accuracy. Sometimes the choice is irrational. It depends on the familiarization of the person who is analysing with the technique and it can also depend on the laboratory equipment. This paper describes analytical methods to detect, identify, and quantify inorganic ions in groundwater samples. With the purpose of proceeding to the efficient chemical characterization of the water and at the same time to turn possible the comparison among results, a case of study is presented. At Almada region in the Tagus basin (Portugal) for groundwater characterization were used, with high accuracy results, chromatographic, titration and ion-selective electrode methods for the determination of nitrate, nitrite, chloride, sulphate, phosphate, fluoride, sodium, potassium, calcium, magnesium, bicarbonate, electrical conductivity and pH.

Keywords: Ion chromatography, titration, ion-selective electrode, groundwater, cenozoic aquifer system, Lower Tagus.

INTRODUÇÃO

A caracterização física e química da água subterrânea é necessária e fundamental em qualquer estudo hidrogeológico. A análise das propriedades e constituintes, normalmente da responsabilidade de especialistas em ciências físicas e químicas, segue metodologias diversas dependentes da escolha do técnico que procede à análise e do laboratório onde ela é solicitada. Ao hidrogeólogo compete verificar o seu rigor, ou seja, aferir

se os resultados fornecidos se encontram dentro dos limites admissíveis para o erro prático e interpretar os dados quando estes se consideram correctos.

A necessidade em caracterizar as águas sob o ponto de vista químico tem suscitado o interesse da comunidade científica para esta temática e proporcionado o desenvolvimento de novas técnicas analíticas, algumas bastante inovadoras.

Os métodos comumente utilizados na análise de amostras em solução, onde se inclui a água, são os electroanalíticos, ópticos, voltamétricos, turbidimétricos e recentemente os cromatográficos (Rodier, 2005; Gonçalves, 2001; Nollet, 2000; Tonetto & Bonotto, 1999). A sua adequação a cada situação depende do que se pretende analisar e do rigor pretendido. Actualmente, os métodos cromatográficos tendem a substituir os tradicionais na análise de águas por serem rápidos, bastante precisos, necessitarem de pequena quantidade de amostra e pouco nocivos ao ambiente.

Por tornarem fácil a comparação entre resultados obtidos em diversos laboratórios, e no sentido de estabelecer um controlo de qualidade, a Environmental Protection Agency (EPA) recomenda, aos laboratórios que fazem análises relacionadas com o ambiente, a utilização de cromatografia iónica para determinar aniões em águas potáveis, indicando para o efeito o método a ser usado (Pfaff, 1993) e cedendo os padrões certificados em ampolas fechadas necessários à calibração.

Em 2001, quando foi criado um laboratório de Hidroquímica no Departamento de Ciências da Terra da Universidade Nova de Lisboa para apoio à inves-

tigação e às aulas de Hidrogeologia, foram implementadas metodologias, simples e rápidas, que permitissem ao hidrogeólogo, com algum rigor, fazer, ele próprio, as análises. Nesta conceptualização, foi adquirido um cromatógrafo iónico para quantificar aniões e eléctrodos, que se acoplavam a um analisador multiparamétrico, para determinar cатиões, conductividade, dureza e o pH. Para o ião bicarbonato reservou-se a titulação volumétrica, tradicionalmente seguida na maior parte dos laboratórios de análise.

Contudo, a solução inicialmente encontrada revelou-se desajustada e imperfeita, porque a pouca precisão conseguida através do eléctrodo de ião-selectivo para quantificar os cатиões não permitia obter análises com erro prático dentro dos limites aceitáveis, tendo-se, ulteriormente, adoptado procedimento semelhante ao seguido nos aniões através da adequação do método cromatográfico para os quantificar. Os resultados obtidos foram aceitáveis uma vez que, os métodos analíticos escolhidos, tornaram possível obter análises com erros insignificantes, a maior parte das vezes inferiores a 5 %, como se pode observar no caso de estudo onde o procedimento foi aplicado.

ÁREA DE ESTUDO

O concelho de Almada situa-se na foz do rio Tejo, limitando-o a sul, na margem esquerda, em posição contrária à cidade de Lisboa. Implantado sobre terrenos do Miocénico e do Pliocénico, enquadrados pelos paralelos 9°07'00" e 9°15'00" de longitude W e pelos meridianos 38°34'00" e 38°41'00" de latitude N, da rede geodésica europeia, confronta a oeste com o Oceano Atlântico, a norte e noroeste com o rio Tejo e a sul dá passagem ao Município do Seixal. Ambos, a fazerem parte da área metropolitana de Lisboa (Figura 1).

O tipo e estruturação dos depósitos sedimentares que se acumulam no Vale do rio Tejo tornam o local do ponto de vista geológico e hidrogeológico muito importante, por formar os limites dos domínios Atlântico e Mediterrânico e abastecer de água potável quase todos os municípios situados em ambas as margens do rio Tejo (Simões, 2003).

A representatividade das sequências sedimentares e a abundância de fósseis no Neogénico têm concentrado as atenções de especialistas nacionais e estrangeiros ao longo dos três últimos séculos, desde 1763

(Antunes, 1972; Antunes & Pais, 1993). Porém, são escassas as referências hidrogeológicas (Simões, 1998).

Do ponto de vista geológico, trata-se de intercalações de areias, argilas, calcários e margas, que apesar da espessura máxima registada em sondagem no centro da Bacia se cifrar nos 1200 metros, em Almada são apenas conhecidos depósitos do Miocénico – do Aquitaniano ao Tortoniano –, sobrepostos pelo Pliocénico e Quaternário, segundo espessuras máximas de 300 metros para o Miocénico e 50 metros para o conjunto Plio-Quaternário (Antunes segundo Ribeiro et al., 1979).

Quanto à hidrogeologia, o Miocénico na região de Almada é pouco interessante devido ao carácter argilomargoso dos estratos que compõem a sequência sedimentar, com excepção para os níveis calcareníticos. Nestes, por serem mais detríticos e permeáveis, formam-se aquíferos de reduzida espessura, pouco extensos, às vezes suspensos em consequência da geomorfologia, de baixa transmissividade, por onde se processa a infiltração nos locais de afloramento (Simões, 2004).

METODOLOGIA

Durante o inventário de campo, realizado entre Setembro de 2002 e Agosto de 2003, e retomado em

2007, procedeu-se à recolha de amostras de água nos poços, furos e nascentes da região em estudo para

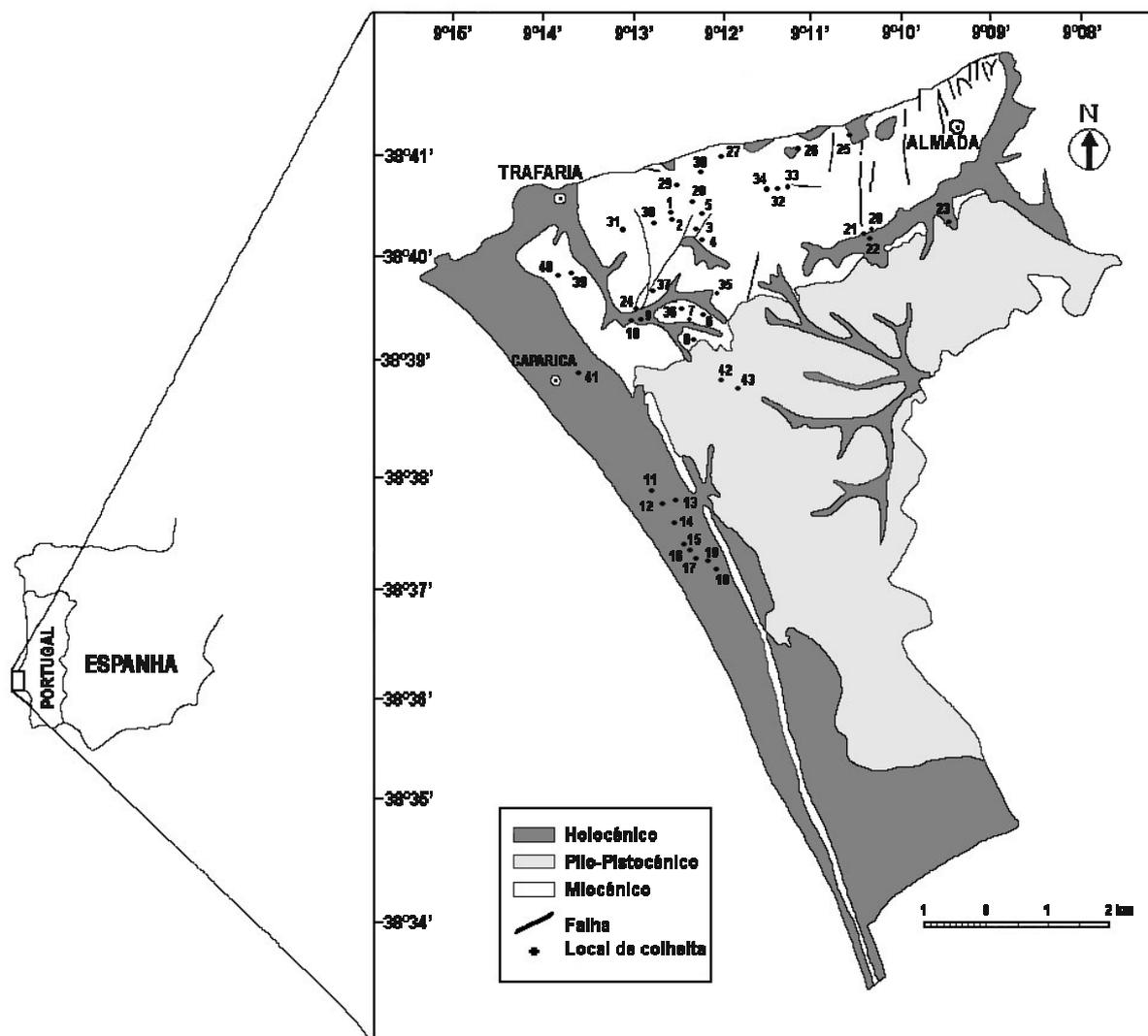


FIGURA 1. Mapa do Concelho de Almada com a localização da área de estudo e dos pontos de amostragem de água subterrânea.

serem analisadas no laboratório recém criado, a fim de caracterizar as águas do ponto de vista físico e químico e ao mesmo tempo testar a fiabilidade das técnicas de análise implementadas.

O critério usado para avaliar os métodos analíticos ou seja proceder à sua validação fez-se de acordo com as 12 figuras de mérito (*figures of merit*) segundo Mitra (2003), que são para instrumentos e métodos: exactidão, precisão, sensibilidade, limites de detecção, amplitude de linearidade dinâmica da curva de calibração, selectividade, rapidez de análise, produtividade, automatização, operacionalidade em condições adversas, mobilidade, sustentabilidade ambiental e custo.

Inicialmente foi utilizado um cromatógrafo iónico modelo DX-120 da marca Dionex equipado com supressor ASRS-Ultra e coluna IonPac As14, 4x250

mm, para análise qualitativa e quantitativa de aniões cloreto, sulfato, nitrato, nitrito, brometo e fosfato, segundo o método 300.0 (A) recomendado pela EPA. A condutividade, pH, dureza total e catiões foram determinados com o analisador multiparamétrico da marca Consort, modelo C833, ao qual se acoplaram os eléctrodos de ião-selectivo para sódio (modelo 3315B), potássio (modelo 3031B), cálcio (modelo 3041B), dureza (modelo 3011B), pH (modelo S203B) e célula de condutividade (modelo S211B).

Mais tarde, em 2007, quando foram retomadas as colheitas e refeitas as análises em alguns pontos inventariados porque, na fase inicial do estudo, os resultados obtidos não permitiram tirar conclusões devido à ausência de resultados fiáveis na quantificação dos catiões. Os valores obtidos com o eléctrodo de ião-selectivo eram grosseiros e os erros analíticos

bastante elevados em resultado da dificuldade em estabilizar os eléctrodos, principalmente o do sódio.

A técnica do eléctrodo de ião-selectivo foi, então, abandonada e adaptado o método cromatográfico para quantificação dos catiões. Foi, então, adquirido outro cromatógrafo para quantificar os iões sódio, potássio, cálcio e magnésio para o qual se criou um método semelhante ao utilizado para os aniões. Tomaram-se padrões com concentrações variáveis, entre 0,2 mg/L e 20 mg/L, para traçar rectas de calibração com 4 pontos.

A partir de então, as análises passaram a ser feitas segundo o procedimento inicialmente proposto para os aniões, e os catiões passaram a ser quantificados por cromatografia iónica recorrendo ao cromatógrafo iónico da marca Metrohm, modelo 761 Compact IC equipado com coluna Metrosep Cation 1-2 (6.1010.000).

Nas duas fases do estudo, o ião bicarbonato foi calculado por titulação com ácido forte, HCl-0,1 mol/L, até viragem de cor do indicador alaranjado de metilo, a partir de uma toma de 100 mL de água.

MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS – QUANTIFICAÇÃO DOS IÕES CLORETO, SULFATO, NITRATO, NITRITO, FLUORETO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, SÓDIO E POTÁSSIO

Cromatografia é o nome utilizado para designar um conjunto de técnicas separativas onde se utilizam duas fases, uma estacionária e outra móvel, através das quais se vão distribuindo os vários componentes da solução. Esta técnica foi utilizada pela primeira vez, em 1903, por TSWEST para separar substâncias coradas, de onde lhe advém o nome (“escrever em cores”).

O modo como a fase estacionária se encontra no sistema define o tipo de cromatografia, se fixa num tubo através do qual passa a fase móvel designa-se por cromatografia em coluna, podendo ainda ser líquida, gasosa ou com fluído consoante a fase móvel usada. Dentro da cromatografia líquida de alta eficiência encontra-se a cromatografia iónica ou de permuta iónica que permite a separação e determinação de iões ao fazer passar a amostra através de uma coluna preenchida por uma matéria especial resinosa. Após a separação, os iões são identificados, detectados e quantificados.

O sistema consiste num líquido eluente, numa bomba de alta pressão, num injector de amostras, numa coluna analítica e num detector de conductividade com ou sem supressão química. Os eluentes mais vulgares são o hidróxido de sódio e carbonato/hidrocarbonato para os aniões e o ácido sulfúrico ou metanosulfónico para catiões.

No processo é gerado um cromatograma de dados formado por picos que representam os iões presentes

na amostra. O tempo de retenção é usado para, qualitativamente, identificar e analisar cada pico ou ião. A altura do pico e a sua área são proporcionais à concentração do ião na amostra e são usados para a quantificar. Antes de injectar a amostra no sistema, este é previamente calibrado com soluções padrão que geram picos com os quais se comparam os da amostra.

A introdução de uma coluna supressora do eluente, imediatamente após a coluna de permuta iónica e antes da célula detectora permite melhorar os resultados porque anula o efeito da elevada condutividade do eluente. Esta converte os iões do solvente numa espécie molecular pouco ionizada. O supressor reduz a condutividade do eluente a baixos valores, convertendo-o maioritariamente em água. Ao mesmo tempo aumenta a condutividade inerente ao analítico. No entanto, para uma boa resolução exigem-se diferenças na retenção – dois componentes com a mesma retenção não podem ser separados. Uma coluna de alta eficiência pode separar um largo número de constituintes da amostra numa única corrida.

Através da cromatografia iónica é possível calcular muitos iões com elevada precisão e rapidez e, ao mesmo tempo, separar espécies químicas do mesmo elemento. Pode ser utilizada na quantificação de iões maioritários e outros em águas subterrâneas, cuja avaliação se revele essencial ao estudo, bastando para isso adequar a coluna aos iões que se pretendem determinar. Podem ser determinados e quantificados iões cloreto, sulfato, nitrato, nitrito, fosfato, fluoreto, brometo, cálcio, sódio, potássio, magnésio, amónio, lítio e outros, consoante a coluna utilizada na separação.

A amostragem e acondicionamento não carecem de cuidados especiais, podendo ser feita em frasco limpos de polietileno ou polipropileno e conservadas no frigorífico até 28 dias, ou mais, após a colheita.

MÉTODO VOLUMÉTRICO – QUANTIFICAÇÃO DO IÃO BICARBONATO

Porque o método cromatográfico não serve para calcular o ião bicarbonato devido à ausência de contraste em relação ao eluente, cuja composição é uma solução de carbonato e hidrocarbonato de sódio, foi escolhida a técnica volumétrica para o quantificar, fazendo uma titulação com ácido clorídrico como titulante.

O ião bicarbonato e a alcalinidade de uma água, pela similitude que advém das suas definições, podem ser determinados, por aproximação, numa única titulação ou volumetria (Rodier, 2005). Os métodos volumétricos consistem em provocar uma reacção quantitativa com um reagente e determinar o momento em que se completa a reacção ou seja através da mudança brusca de cor se for utilizado um indicador.

O consumo de reagente mede a quantidade de ião do elemento a determinar, tal como acontece na teoria ácido-base que permite determinar concentrações desconhecidas de um ácido ou de uma base, através da adição de volumes de um ácido (titulante) a uma solução (titulada) até neutralização da base visível com o auxílio de um indicador visual (alaranjado de metilo ou fenolftaleína) que muda de cor à alteração do pH, sendo a gama do alaranjado de metilo de 3,1 a 4,4 e de 8,0 a 10,0 para a fenolftaleína. Por esta razão quando o pH das amostras é superior a 8,3 a titulação deve fazer-se em duas fases, na primeira a titulação é conduzida até pH próximo de 8,3 e na segunda deverá ser levada até pH inferior a 4,5. Quando o pH das amostras é inferior a 8,3 a titulação processa-se num único passo.

Estas determinações são baseadas na neutralização de um certo volume de água por um ácido forte diluído na presença de um indicador. A alcalinidade é determinada fazendo a titulação de 100 mL de água, numa cápsula ou copo (*Erlenmeyer*) sobre fundo branco à qual se juntam 3 gotas de alaranjado de metilo, com um ácido clorídrico 0,1 mol/L até observar viragem do indicador de amarelo para vermelho alaranjado. O volume adicionado de ácido até à viragem corresponde grosso modo ao pH de neutralização exacta do bicarbonato. Para valores próximos de pH 4,5 corresponde aproximadamente ao ponto equivalente para a conversão do ião bicarbonato em ácido carbónico: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ > \text{H}_2\text{CO}_3$. O alaranjado de metilo só muda de cor quando todo o carbonato estiver completamente neutralizado (Nollet, 2000).

Dado que a alcalinidade de uma água corresponde à presença de bicarbonato, carbonato e hidróxidos na água, esta técnica permite quantificar a presença de iões bicarbonato uma vez que o carbonato é praticamente inexistente em águas subterrâneas, com excepção para aquelas que exibem valores de pH superiores a 10, onde a sua presença poderá ser significativa (Appelo & Postma, 1996).

O uso desta técnica deve evitar a presença de substâncias como ácidos húmicos, fosfatos e citratos

porque, para valores de pH entre 4,5 e 8,3, retardam a viragem de cor, bem como o uso de águas turvas ou coradas com materiais em suspensão para as quais se recomenda o uso de métodos potenciométricos.

A água deve ser conservada em frascos de polietileno e, se for necessário armazená-las, devem encher-se completamente os frascos, retirando todo o ar do recipiente, e guardá-los a cerca de 4°C ao abrigo da luz em ambiente escuro. Como o valor é bastante susceptível de sofrer alterações após a colheita, a análise deve ser feita dentro de 24 horas ou no próprio local.

MÉTODO POTENCIOMÉTRICO (ELÉCTRODO DE IÃO-SELECTIVO) – QUANTIFICAÇÃO DOS IÕES SÓDIO, CÁLCIO E POTÁSSIO

A técnica consiste em introduzir um eléctrodo formado por um elemento sensor que, quando mergulhado numa solução contendo iões, fornece um potencial. Esse potencial, que depende da quantidade de iões livres na solução, é medido ou não, consoante o tipo de aparelhos e eléctrodos utilizados, em relação a outro potencial constante de referência (eléctrodo de referência) através de um medidor analógico ou digital.

Tendo por base a técnica potenciométrica, determina-se um parâmetro químico (concentração iónica) através da avaliação de uma propriedade física (potencial), recorrendo a uma curva de calibração que relaciona as duas grandezas. A curva é construída utilizando padrões de concentração conhecida que se podem adquirir nas concentrações pretendidas ou obter por diluições de concentrações geralmente de 1000 ppm, para obter diferentes concentrações ou novos padrões de calibração que geram novos potenciais detectados pelo eléctrodo.

Esta metodologia pode ser utilizada na determinação de iões cálcio, sódio, magnésio, potássio e outros, contudo com reduzida precisão em consequência da competitividade entre iões e instabilidade nas leituras.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

BALANÇO IÓNICO E CÁLCULO DO ERRO

Todas as medições são acompanhadas de um certo erro experimental e a estimação da sua magnitude é necessária para validação dos resultados. Apesar de não ser completamente eliminado, a natureza e magnitude do erro devem ser caracterizadas. Em geral, classificam-se em aleatórios (indeterminados) ou sistémicos (determinados) (Mittra, 2003; Harris, 2007).

A exactidão (*accuracy*), ou seja o desvio em relação ao verdadeiro valor é uma medida do erro sistémico. É estimada pelo desvio da média de valores obtidos em relação ao verdadeiro. A precisão (*precision*) está afectada de erro aleatório e representa a reprodutibilidade da medida, tornando inaceitável um único valor como o verdadeiro. A média, o desvio padrão e a variância são parâmetros com este aspecto associados.

A preparação das amostras e a calibração são também partes sensíveis no processo analítico. Em cromatografia a calibração externa feita com várias réplicas de concentrações ajustadas às expectáveis para a amostra, a partir de soluções padrão produzidas em laboratório ou de aquisição comercial, com concentrações conhecidas, são usadas para traçar curvas que desenham a resposta do detector em função das concentrações.

Em suma a validação dos resultados passa 1) pela comparação da precisão da análise de múltiplas réplicas (4 a 6) de soluções de referência em idênticas condições, 2) pela obtenção de resultados com coeficiente de variação inferior a pelo menos 10%, 3) por obter sobre soluções padrão em dias diferentes coeficiente de variação aceitáveis, 4) por traçar rectas de calibração a partir de 3 réplicas em cada nível de concentração com coeficiente de correlação linear (r^2) superior ou semelhante a 0,995.

No método cromatográfico, o mais robusto dos utilizados, foi feita calibração externa com 3 réplicas, 5 níveis de concentração e traçadas curvas de correlação linear forçada à origem, onde se obtiveram, para cada ião, os coeficientes seguintes: fluoreto – $r^2=0,999904$, cloreto – $r^2=0,999766$, nitrito – $r^2=0,999954$, nitrato – $r^2=0,999940$, sulfato – $r^2=0,999883$, brometo – $r^2=0,999964$, fosfato – $r^2=0,999830$, sódio – $r^2=0,999829$, potássio – $r^2=0,999916$, cálcio – $r^2=0,999677$, magnésio – $r^2=0,999947$. Nesta gama de variação, muito próxima de 1 e dentro do intervalo de concentrações usadas (entre 0,2 mg/L e 50,0 mg/L) para traçar a curva de calibração, a sensibilidade é grande e muito baixos os limites de detecção.

Porém, validados os métodos e antes de qualquer interpretação hidrogeoquímica, é recomendável avaliar os resultados obtidos no processo analítico, que poderá passar por verificar a electroneutralidade recorrendo ao balanço iónico de iões maiores e determinação do erro, entre outros.

O rigor das análises, avaliado pelo erro, pressupõe que a concentração dos iões positivos deverá assemelhar-se à concentração de iões negativos. Pode ser estimado pelo balanço de iões, fundamentado no facto de que numa análise química completa a concentração total, expressa em meq/L, dos catiões é semelhante à dos aniões. O valor da desigualdade, expressa em percentagem, define o erro da análise. Custódio & Llamas (1976) distinguem entre erro prático e teórico, sendo o último o erro prático máximo permitido tendo em conta a condutividade da água, tais que:

$$\text{Erro prático} = E_p (\%) = \left| \frac{r\Sigma n - r\Sigma p}{\frac{1}{2}(r\Sigma p + r\Sigma n)} \right| \times 100 \quad (1)$$

sendo: $r\Sigma n$ = concentração total de catiões, expressa em meq/L; $r\Sigma p$ = concentração total de aniões, expressa em meq/L.

Schoeller (1962) & Weight (2000) admitem ideal o erro do balanço iónico inferior a 5% e, no entanto, valores abaixo de 10%, bastante comuns, aceitáveis para que a análise possa ser considerada analiticamente correcta (Feitosa & Filho, 2000).

Em referências mais recentes e fundamentada no mesmo princípio, a fórmula do balanço iónico tem sido simplificada e o erro encontrado reduzido em 50% relativamente à proposta inicial (fórmula 1), o que não tem contribuído para uma maior exigência dos métodos analíticos e resultados. Hiscock (2005) propõe, assim, para calcular o erro do balanço iónico (*ion balance error*) a fórmula (2), considerando inaceitáveis valores superiores a 10% independentemente da concentração da amostra, salvaguardando o facto de erros inferiores a 5% resultarem da utilização de modernos equipamentos analíticos. Appelo & Postma (1996) já haviam considerado a utilização de fórmula semelhante para determinar a precisão das análises, no tocante aos iões maiores, estimada pela *Electro Neutrality* (E.N.), expressa em percentagem. Diferenças superiores a 2% de E.N. seriam inevitáveis na maior parte dos laboratórios, sendo possível a interpretação hidrogeoquímica para valores superiores a 5% de desvio.

$$\text{Erro do balanço iónico (\%)} = \left\{ \frac{(\Sigma \text{catiões} - \Sigma \text{aniões})}{(\Sigma \text{catiões} + \Sigma \text{aniões})} \right\} \times 100 \quad (2)$$

No geral, os erros são devidos a erro experimental, no cálculo ou à presença de iões não quantificados em concentrações apreciáveis. Contudo, é de salientar que, quando as águas são pouco mineralizadas, pequenas diferenças, em termos percentuais, podem tomar exageradas proporções, sem que representem erros significativos. Daí resulta o conceito de erro admissível, que se define como o máximo valor possível para o erro prático tendo em consideração a condutividade da água. Para águas pouco mineralizadas, onde é difícil quantificar iões com baixas concentrações, são admissíveis erros na ordem de 30 % (Custódio & Llamas, 1976).

Por outro lado, para melhorar a exactidão dos métodos que utilizam padrões é importante ter em conta a sua natureza e origem, porque o resultado final depende da sua qualidade. A preparação e conservação de soluções muito diluídas são, efectivamente, bastante difíceis e, como tal, a sua má qualidade poderá comprometer a precisão dos valores obtidos.

No caso de estudo, as análises realizadas pelos métodos seleccionados, bem como os seus erros, forneceram os dados das Tabelas 1 e 2. Todas elas

apresentam valores expectáveis para águas de circulação em rochas sedimentares de origem detrítica onde a presença de carbonatos é de salientar. As metodologias de análise escolhidas, titulação volumétrica para o ião bicarbonato e cromatografia iónica para os restantes iões, revelaram-se adequadas porque permitiram obter resultados que tornam a análises, em termos de erro prático, aceitáveis, como se pode verificar nas amostras da Tabela 1. Aqui, todos os erros práticos se situam abaixo do erro admissível para a conductividade medida no conjunto das águas analisadas, 24 amostras, sendo

o erro prático médio obtido de 3,4 %, com valor mínimo de 0,1 % e máximo de 8,0 %.

No entanto, quando se utilizou o método do eléctrodo de ião-selectivo, no início do estudo, para quantificar iões sódio, cálcio e potássio os resultados obtidos, em termos de erro prático das análises, mesmo sem contar com o ião magnésio, ultrapassavam em quase todas as situações o valor admissível face à conductividade da água. Sem sabermos qual a origem da imprecisão, tudo parece apontar para deficiências no método, principalmente na quantificação do ião sódio.

TABELA 1. Caracterização física e química das águas subterrâneas do aquífero cenozóico do Baixo Tejo em Almada e erros das análises pelo balanço iónico.

Amostras	Data da colheita e da análise	Cond. $\mu\text{S/cm}$	* HCO_3^- (1)	* SO_4^- (2)	* Cl^- (2)	* NO_3^- (2)	* Ca^{++} (2)	* Mg^{++} (2)	* Na^+ (2)	* K^+ (2)	Erro** Ep	Erro*** Ea
1	14/08/2007 23/08/2007	1273	7,76	2,73	3,23	0,01	9,13	1,65	3,60	0,06	5,2 %	8,0 %
2	14/08/2007 23/08/2007	1080	5,82	2,71	3,38	0,02	7,94	0,99	3,29	0,08	3,1 %	8,0 %
3	25/07/2007 08/08/2007	1395	9,09	1,99	2,72	0,41	10,76	1,85	1,81	0,14	2,4 %	8,0 %
4	25/07/2007 08/08/2007	860	3,62	0,93	2,86	0,63	3,88	0,95	2,31	0,87	0,4 %	8,0 %
5	25/07/2007 08/07/2007	457	3,90	0,51	0,57	0,07	3,79	0,16	0,94	0,46	5,8 %	10,0 %
6	11/07/2007 18/07/2007	3140	8,95	19,77	9,34	2,18	18,29	7,83	13,11	0,05	2,4 %	4,0 %
7	11/07/2007 18/07/2007	2180	9,51	14,22	8,86	7,66	18,89	10,51	9,74	0,01	2,8 %	4,0 %
8	11/07/2007 18/07/2007	1269	6,40	3,79	4,33	0,32	6,43	1,69	6,61	0,09	0,1 %	8,0 %
9	11/07/2007 18/07/2007	894	4,35	1,68	3,92	0,03	4,64	1,55	3,33	0,49	0,3%	8,0 %
10	11/07/2007 18/07/2007	1927	10,41	7,00	5,40	0,61	13,49	4,12	7,53	0,24	8,0 %	8,0 %
11	22/06/2007 26/06/2007	410	2,73	0,44	0,78	0,35	3,08	0,55	0,78	0,24	7,8 %	10,0 %
12	22/06/2007 26/06/2007	1183	6,71	1,49	2,87	0,79	7,82	1,31	2,96	0,48	5,8 %	8,0 %
13	22/06/2007 26/06/2007	879	5,12	1,28	1,65	0,81	5,67	0,91	1,99	0,28	0,1 %	8,0 %
14	22/06/2007 26/06/2007	1552	6,03	3,15	3,98	2,18	9,53	1,85	3,81	0,34	1,2 %	8,0 %
15	22/06/2007 26/06/2007	2080	5,62	7,35	6,60	3,88	13,44	3,45	5,70	0,51	1,5 %	4,0 %
16	22/06/2007 26/06/2007	2580	3,88	9,27	7,57	7,80	17,76	4,99	5,92	0,82	3,3 %	4,0 %
17	22/06/2007 26/06/2007	953	8,33	0,99	2,73	0,25	7,97	2,05	2,79	0,16	5,3 %	8,0 %
18	22/06/2007 26/06/2007	625	3,96	1,38	1,33	0,32	4,76	1,16	1,26	0,33	7,2 %	8,0 %
19	22/06/2007 26/06/2007	3170	5,00	18,06	9,26	9,94	29,37	6,15	6,97	0,36	1,4 %	4,0 %
20	28/05/2007 29/05/2007	944	4,68	2,36	3,84	0,42	6,89	1,08	3,43	0,04	1,2 %	8,0 %
21	28/05/2007 29/05/2007	766	3,45	2,80	2,85	0,16	5,65	0,97	2,71	0,13	2,1 %	8,0 %
22	28/05/2007 29/05/2007	2090	8,83	8,35	26,50	1,06	13,15	8,00	24,80	0,47	3,6 %	4,0 %
23	28/05/2007 29/05/2007	973	3,90	1,61	2,23	3,41	6,37	1,38	3,24	0,44	2,5 %	8,0 %
24	17/03/2007 02/04/2007	2070	9,80	5,27	6,01	2,52	13,58	3,13	8,07	0,46	6,7 %	4,0 %

* Valores em meq/L.; ** Erro prático analítico segundo Custódio & Llamas (1976); *** Erro admissível em função da conductividade. Métodos analíticos utilizados: (1) – volumetria, (2) – cromatografia iónica.

TABELA 2. Caracterização física e química das águas subterrâneas do aquífero cenozóico do Baixo Tejo em Almada e erro das análises pelo balanço iónico.

Amostras	Data da colheita e da análise	Cond. $\mu\text{S/cm}$	* HCO_3^- (1)	* SO_4^- (2)	* Cl^- (2)	* NO_3^- (2)	* Ca^{++} (3)	* Na^+ (3)	* K^+ (3)	Erro** Ep	Erro*** Ea
2	16/12/2002 25/02/2003	997	8,82	1,89	3,03	0,08	3,99	11,60	0,12	12,8 %	8,0 %
5	16/12/2002 25/02/2003	325	3,19	0,61	0,85	0,10	2,62	3,17	0,52	28,2 %	10,0 %
25	02/03/2003 20/03/2003	1450	8,62	5,56	3,21	1,32	3,76	38,30	0,26	83,5 %	8,0 %
26	02/12/2002 18/02/2003	389	1,57	0,32	2,15	0,35	1,69	7,91	0,23	76,5 %	10,0 %
27	02/12/2002 21/02/2003	1533	4,71	4,71	5,43	3,43	5,70	22,04	0,84	43,9 %	8,0 %
28	16/12/2002 25/02/2003	743	6,27	1,52	1,98	0,13	3,69	6,13	0,06	0,2 %	8,0 %
29	16/12/2002 25/02/2003	1171	5,48	3,12	6,83	0,00	2,35	20,00	0,23	37,6 %	8,0 %
30	16/12/2002 25/02/2003	212	2,18	0,11	0,33	0,02	1,89	1,53	0,16	30,2 %	10,0 %
31	16/12/2002 25/02/2003	1507	4,62	3,12	5,45	3,80	1,29	26,91	4,89	64,3 %	8,0 %
32	02/12/2002 24/02/2003	1452	7,45	4,57	4,44	0,71	5,10	18,96	0,15	34,0 %	8,0 %
33	02/12/2002 25/02/2003	1577	5,16	5,29	3,91	3,83	5,90	12,40	0,22	1,8 %	8,0 %
34	02/12/2002 21/02/2003	1276	4,61	3,31	4,34	1,89	3,33	29,50	0,68	81,2 %	8,0 %
35	11/03/2003 19/03/2003	2150	8,85	6,57	7,23	0,20	3,18	62,17	0,06	48,2 %	4,0 %
36	11/03/2003 19/03/2003	1776	5,93	5,58	4,40	2,22	4,72	37,69	0,15	80,5 %	8,0 %
37	28/02/2003 14/03/2003	1701	5,20	4,57	5,89	5,66	6,15	42,60	1,13	80,2 %	8,0 %
38	02/12/2002 17/02/2003	1988	2,31	7,14	11,52	4,93	6,80	38,65	0,92	56,6 %	8,0 %
39	28/02/2003 07/03/2003	1095	5,02	1,54	2,59	2,22	3,89	22,69	0,07	80,3 %	8,0 %
40	28/02/2003 14/03/2003	3080	1,85	24,1	12,83	0,03	7,45	70,40	0,49	67,5 %	4,0 %
41	24/09/2002 26/09/2002	5630	9,26	17,99	14,09	4,35	8,85	76,09	1,45	61,6 %	4,0 %
42	07/11/2002 14/11/2002	953	5,31	1,73	2,41	0,17	2,84	16,10	0,24	66,4 %	8,0 %
43	07/11/2002 14/11/2002	1516	4,37	6,45	5,69	0,00	2,32	26,13	0,54	54,9 %	8,0 %

* Valores em meq/L.; ** Erro prático analítico segundo Custódio & Llamas (1976); *** Erro admissível em função da condutividade. Métodos analíticos utilizados: (1) – volumetria, (2) – cromatografia iónica, (3) – eléctrodo de ião-selectivo.

CONCLUSÃO

Em qualquer estudo hidrogeológico a caracterização físico-química da água de circulação subterrânea é imprescindível, bem como a validação dos resultados das análises e dos métodos analíticos utilizados na quantificação de iões.

As dificuldades e as imprecisões inerentes ao processo analítico associadas às escolhas do técnico analista e às limitações técnicas disponíveis para a caracterização podem comprometer os resultados e levar a conclusões erróneas.

Sobre os métodos instrumentais de análise utilizados neste estudo para quantificar iões em amostras

de água subterrânea, vulgarmente adoptados em laboratórios de análise e, em alguns casos, por hidrogeólogos para caracterização física e química expedita de água, face aos resultados obtidos, é de salientar que:

1. O método do eléctrodo de ião-selectivo, bastante prático, simples e económico, por estas razões de utilização generalizada, deve ser usado com reserva na quantificação de iões, devendo ser somente utilizado quando se pretender estimar ordens de grandeza das concentrações iónicas e nunca para quantificações rigorosas.

2. Os métodos cromatográficos, mais sofisticados em termos de equipamento necessário, são todavia os que permitem melhores resultados, mesmos em situações de baixa mineralização das águas. A exactidão, precisão, sensibilidade, os limites de detecção dependentes do equipamento, dos padrões utilizados na calibração e da própria calibração,

podem ser tão elevados quanto a necessidade do estudo assim o determinar, sendo portanto bastante versáteis. O erro das análises em resultado da aplicação deste tipo de metodologias, em algumas situações, aproxima-se de 0,1 %, situando-se em média entre 3,0 e 4,0%.

AGRADECIMENTOS

Um especial agradecimento à Câmara Municipal de Almada por ter tornado possível a realização deste trabalho, que foi desenvolvido ao abrigo de protocolo entre esta entidade e a Universidade Nova de Lisboa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, M.T. Notes sur la Géologie et la Paléontologie du Miocène de Lisbonne. **Boletim do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa**, v. 13, n. 1, p. 25-35, 1972.
2. ANTUNES, M.T. & PAIS, J. The Neogene of Portugal. **Revista do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa**, v. 12, p. 7-22, 1993.
3. APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Rotterdam: A.A. Balkema, 536 p., 1996.
4. CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. **Hidrología subterránea**. Barcelona: Ediciones Omega S.A., v. 1 e 2, 2359 p., 1976.
5. FEITOSA, F.A.C. & FILHO, J.M. **Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações**. Fortaleza: CPRM (Serviço Geológico do Brasil) e LABHID (Laboratório de Hidrogeologia da UFPE), 391 p., 2000.
6. GONÇALVES, M.L.S.S. **Métodos instrumentais para análise de soluções. Análise quantitativa**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1050 p., 2001.
7. HARRIS, D.C. **Quantitative chemical analysis**. New York: W.H. Freeman and Company, 1008 p., 2007.
8. HISCOCK, K.M. **Hidrogeology: principles and practice**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 398 p., 2005.
9. MITRA, S. **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 488 p., 2003.
10. NOLLET, M.L.L. **Handbook of water analysis**. New York: Marcel Dekker, Inc., 921 p., 2000.
11. PFAFF, J.D. **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography: Method 300.0**. United States Environmental Protection Agency: Office of Research and Development (Revision 2.1), 1993.
12. RIBEIRO, A.; ANTUNES, M.T.; FERREIRA, M.P.; ROCHA, R.B.; SOARES, A.F.; ZBYSEWSKI, G.; MOITINHO DE ALMEIDA, F.; CARVALHO, D.; MONTEIRO, J.H. **Introduction à la géologie générale du Portugal**. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal, 114 p., 1979.
13. RODIER, J. **L'analyse de l'eau – Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer**. Paris: Ed. Dunod, 1382 p. 2005.
14. SCHOELLER, H. **Les Eaux Souterraines. Hydrologie dynamique et chimique. Recherche, exploitation et Évaluation des Ressources**. Paris: Masson & Cie, Éditeurs, 642 p., 1962.
15. SIMÕES, M. **Contribuição para o conhecimento hidrogeológico do Cenozóico na Bacia do Baixo Tejo**. Monte de Caparica, 1998. 270 p. Tese (Doutorado em Geologia, especialidade de Hidrogeologia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
16. SIMÕES, M. On the hydrogeology of the lower Tagus Basin and its Cenozoic geologic evolution. **Revista do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa**, v. 15, p. 239-248, 2003.
17. SIMÕES, M. **Hidrogeologia do Concelho de Almada. Inventário e qualidade das águas subterráneas**. Relatório Interno Final. Almada: Câmara Municipal de Almada, 43 p., 2004.
18. TONETTO, E.M. & BONOTTO, D.M. Implementação de metodologia para a análise química de águas e sua aplicação na caracterização das águas subterráneas de Águas da Prata (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 18, n. 2, p. 303-25, 1999.
19. WEIGHT, W.D. & SONDEREGGER, J.L. **Manual of applied field Hydrogeology**. New York: McGraw-Hill, 608 p., 2000.

*Manuscrito Recebido em: 3 de março de 2008
Revisado e Aceito em: 30 de julho de 2008*

