
Considerações sobre análises químicas de águas subterrâneas

André Celligoi*

RESUMO

Este trabalho enfoca as características básicas de análises de águas subterrâneas, uma vez que suas aplicações são muito extensas, não se restringindo apenas à verificação do grau de potabilidade, bem como de elementos ou compostos poluidores. O seu enfoque é muito acentuado quando se trata de correlação da água com a litologia de uma determinada região para se saber a sua proveniência. Os constituintes maiores, bem como os elementos traços principais foram listados e descritos individualmente com suas características intrínsecas e avaliados genericamente com relação aos aquíferos em geral. Exemplos de representações gráficas de resultados analíticos foram dados com a finalidade de simplificar a comparação e avaliação de diferentes análises.

PALAVRAS-CHAVES: águas subterrâneas, análises químicas.

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, muito da ênfase em investigações das águas subterrâneas em países industrializados são baseadas em considerações sobre qualidade das águas subterrâneas.

O problema de degradação da qualidade de águas de rios e lagos tem sido evidente por um longo tempo. Em geral, soluções para este problema têm sido encontradas na implementação de uma legislação efetiva para interromper as emissões de contaminantes.

Infelizmente, os problemas de degradação da qualidade das águas subterrâneas são mais difíceis de serem superados. Uma vez que heterogeneidades são inerentes aos sistemas de subsuperfície, as zonas de águas subterrâneas degradadas são muito difíceis de se detectar. (FREEZE & CHERRY, 1979).

Em virtude disso, as análises químicas de águas subterrâneas são muito importantes, na medida em que os parâmetros de identificação e controle são requeridos.

É preciso inicialmente, segundo SZIKSZAY (1993), saber a finalidade a que se destinam as

análises a serem realizadas, pois os parâmetros analisados não são os mesmos para todo o tipo de análise:

Potabilidade – Verificar as normas vigentes do País e eventualmente as internacionais. Pedir: Elementos e compostos maiores; STD, NO_2^- , NH_4^+ , OD, DBO, F^- e Fe^{2+} bactérias coliformes e coliformes fecais; substâncias tóxicas (As, CN, Pb, Hg, fenol, etc).

Fins sanitários ou controle de poluição – Alcalinidade, fenol, condutividade elétrica, OD, DBO e pH.

Irrigação – Calcula-se o SAR. Precisa-se: condutividade elétrica, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , boro e temperatura.

Pecuária – STD, condutividade

Indústria – Depende da indústria. Precisa-se: dureza, Fe, Mn, SiO_2 .

Pesquisa científica – Para relacionamento da composição química da água com a litologia; todos os dados são necessários, inclusive os traços.

Prospecção geoquímica – Depende do elemento.

* Docente do Departamento de Geociências da Universidade Estadual de Londrina - Caixa Postal 6001 CEP 86051-990 - Londrina Pr. E-mail: celligoi@inbrapnet.com.br

2. SUBSTÂNCIAS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

2. 1. Constituintes Maiores

SÓDIO – É um constituinte maior das rochas ígneas (28.000 mg/Kg). Ocorre em plagioclásio, principalmente albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e é liberado durante o intemperismo destes silicatos (MATTHESS, 1982). O sódio é geralmente presente nas águas doces como íons Na^+ ; em soluções concentradas ocorrem NaCO_3^- , NaHCO_3^- (aq) e NaSO_4^- . As mais altas concentrações de sódio ocorrem em associação com íons Cl^- .

POTÁSSIO – Com 25.700 mg/Kg em rochas ígneas, ocorre na forma de vários minerais, como microclina e ortoclásio (KAlSi_3O_8), muscovita e biotita, entre outros. Os íons são liberados pelo intemperismo. Entretanto, após migração mais ou menos prolongada, eles tendem a fixar-se, adsorvidos em minerais de argila, entre os espaços da illita, formando minerais secundários. Têm pouca mobilidade geoquímica nas águas doces e é raramente encontrado em concentrações iguais ou maiores que o sódio.

CÁLCIO – Encontrado em plagioclásios ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e em anfibólios e piroxênios – perfaz 25.700 mg/Kg nas rochas ígneas. Forma depósitos de carbonatos, calcita e aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), bem como a anidrita (CaSO_4) e diversos minerais. É o cátion mais comum em águas doces. Seu conteúdo na maioria dos casos é determinado pelo sistema de equilíbrio $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$, conhecido como equilíbrio carbonato de cálcio-dióxido de carbono.

MAGNÉSIO – Suas principais ocorrências estão nas olivinas (MgSiO_4 – forsterita), granadas, piroxênios, etc.. O íon magnésio tem raio iônico menor e densidade de carga maior que o sódio e o potássio e tende a formar revestimento de 6 moléculas de água – $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Tem grande solubilidade, mas é encontrado em menores quantidades nas águas doces, mais provavelmente pela baixa abundância geoquímica do magnésio (17.600 mg/Kg nas rochas ígneas).

FERRO – É um dos mais importantes íons das rochas ígneas (42.200 mg/Kg). Ocorre principalmente em minerais máficos, como: piroxênios, anfibólios, biotitas, bem como

magnetitas, piritas, etc.. O tipo mais comum de íon de ferro dissolvido na água subterrânea é o Fe^{2+} . O FeOH^+ pode ocorrer com teores de CO_2 baixos. Ferro trivalente pode ser dissolvido em soluções ácidas como Fe^{3+} , FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

MANGANÊS – Presente em substituições em biotita e hornblenda, principalmente. Elemento principal da rodocrosita. É detectável em pequenas quantidades na água subterrânea. Concentrações acima de 1 mg/L são raras, mas valores como 0,05 mg/L terão efeito adverso na potabilidade da água.

DIÓXIDO DE CARBONO, CARBONATO, HIDROGÊNIO CARBONATO – O sistema: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ é muito importante na água, controlando a formação de várias espécies de carbonato que se originam de rochas carbonáticas e dióxido de carbono livre.

CO_2 total é dividido em: CO_2 livre → dióxido de carbono dissolvido e H_2CO_3 não dissociado e CO_2 limite → Hidrogênio carbonato e íons carbonato, sendo que suas origens principais estão no CO_2 atmosférico ou no solo.

NITROGÊNIO – NITRATO, NITRITO, AMÔNIA – A maior parte do nitrogênio ocorre como gás na atmosfera, no solo e nas substâncias orgânicas.

N_{org} – NH_3 – NO_2^- – NO_3^- são formas bioquimicamente interconversíveis e componentes do ciclo do nitrogênio. No processo de oxidação da matéria orgânica, os microorganismos transformam NO_2^- em NO_3^- , cujo teor está relacionado às condições de oxigenação da água. Concentrações elevadas de N_{org} e NH_4^+ indicam poluição recente; altas concentrações de NO_3^- indicam poluição antiga.

SULFATO – O enxofre ocorre principalmente em gases magmáticos. A maior parte do elemento nas rochas ocorre em minerais como o gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4). Consideráveis quantidades de sulfato são adicionadas ao ciclo hidrológico com as precipitações da atmosfera. Vêm do “spray” do mar, da poeira dos continentes e da oxidação de H_2S , bem como das substâncias orgânicas do solo.

Nas águas subterrâneas circulantes em rochas ígneas, a concentração de sulfato é baixa (< 30 mg/L). Em rochas evaporíticas pode existir altas concentrações.

CLORETO – As águas dos oceanos constituem-se na maior fonte de cloreto, visto que o

intemperismo das rochas ígneas colabora com poucas quantidades. Entretanto, a presença de cloreto em águas subterrâneas pode ser atribuída à dissolução de depósitos salinos, descargas de efluentes de indústrias químicas, intrusões salinas, etc.. Os íons cloreto são altamente móveis e não são retidos em rochas permeáveis. Em argilitos, cristais de NaCl ou soluções de Na – Cl podem ser contidos em poros. Os íons cloreto são presentes em baixas concentrações (< 10 mg/L). Altas concentrações podem indicar poluição antrópica.

SÍLICA – O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre. O volume de sílica ocorrente nas águas subterrâneas vem do intemperismo de minerais silicatados, enquanto que a sílica cristalina (quartzo) é quase insolúvel. Concentrações muito altas de sílica são encontradas em águas com pH acima de 9 e são muito raras.

2. 2. Elementos Menores ou Traços

CROMO – Entre os vários estados de oxidação, o Cr^{3+} e o Cr^{6+} são estáveis em água. O cromo é relativamente bem distribuído, mas com baixa solubilidade. Os níveis em água são geralmente baixos (< 1 mg/L). Entretanto, existem exemplos de contaminação de água por cromatos e dicromatos (> 25 mg/L).

FLÚOR – Ocorre mais abundantemente que o cloro em rochas ígneas: Fluorita (CaF_2) e apatita ($Ca_5[(F, Cl)(PO_4)_3]$) são constituintes de rochas ígneas e sedimentares. O flúor forma íons F^- em água, o qual pode formar complexos solúveis com Al, Be, Fe e B. Teores abaixo de 1 mg/L são comuns em basaltos e arenitos. Teores altos de F^- em águas subterrâneas são relacionados com deficiência em cálcio. O F^- em presença de Ca^{2+} é controlado pelo produto de solubilidade da fluorita ($10^{-10,57}$ a 25°C).

3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS – Compreendem substâncias dissociadas e não-dissociadas, mas não materiais em suspensão, colóides ou gases dissolvidos. Esse valor é determinado pela evaporação de uma amostra a 110° C. Esse resíduo na evaporação não é exatamente o mesmo da solução. Os íons

hidrogênio carbonato são precipitados como carbonatos e o sulfato como gipso.

Os valores variam entre 10 mg/L na chuva e menos que 25 mg/L na água em regiões úmidas e rochas pouco solúveis.

ALCALINIDADE – É a medida da capacidade de uma água de neutralizar ácidos. É baseada na quantidade de carbonatos e íons hidrogênio carbonatos dissolvidos na água. Seus valores são expressos em mg/L de $CaCO_3$.

DUREZA – Medida da capacidade da água de precipitar sabão. O sabão é precipitado principalmente pelos íons Ca e Mg. Constitui na soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambos expressos como carbonato de cálcio em mg/L.

Quando a dureza é numericamente maior que a soma da alcalinidade de carbonatos e hidrogênio carbonatos, aquela parcela de dureza equivalente à alcalinidade total é chamada dureza de carbonatos; a quantidade de dureza em excesso é chamada dureza de não-carbonatos. Quando a numericamente é igual ou menor que a soma de alcalinidade, toda a dureza é ausente.

OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) – O oxigênio dissolvido em águas naturais e degradadas depende das atividades químicas, físicas e bioquímicas do sistema. A análise de OD é um teste-chave em poluição de águas e o controle do processo de tratamento de lixo. Diminuindo-se a temperatura da água, aumenta-se a solubilidade de O_2 . A temperaturas elevadas, as reações químicas ocorrem mais rapidamente, havendo um consumo maior de O_2 pela matéria orgânica como consequência.

A interação entre padrão de estratificação térmica das águas, curvas de O_2 e disponibilidade de NO_3^- e NO_2^- está relacionada à mediação de bactérias aeróbicas que realizam a oxidação de NH_3^+ em NO_3^- . A falta de O_2 tornam inadequadas as condições para que tais bactérias realizem a oxidação de NH_3^+ . Portanto, predomina NH_3^+ sobre as demais formas de N_{org} .

DQO – É a medida de oxigênio equivalente de um conteúdo de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte.

DBO – Medida de quantidade de oxigênio consumido por matéria orgânica até a sua completa oxidação biológica. É um índice da matéria biodegradável presente. Mede-se o O_2 no momento da coleta e após 5 dias. A diferença

foi consumida por microorganismos. O limite é 3 mg/L de oxigênio consumido.

CONDUTIVIDADE – É a expressão numérica da habilidade de uma solução aquosa de transportar corrente elétrica. Depende da presença de íons, suas concentrações, mobilidade, valência, temperatura. É medida em micromhos (mmhos/cm)

- Água destilada : 0,5 a 2 mmhos/cm
- Água potável : 50 a 1.500 mmhos/cm
- Água poluída : > 10.000 mmhos/cm

pH – É o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio. O pH das águas naturais varia entre 4 e 9 a 25°C e é controlado pelo sistema CO_2 – HCO_3^- – CO_3^{2-} . Problemas de corrosão de metais e concreto podem ocorrer com pH baixo.

TEMPERATURA – Faz-se no local da amostragem com termômetro.

4. CONSTITUINTES ESTÉTICOS

TURBIDEZ – A turbidez é causada pela matéria em suspensão, tais como: argilas, silte, partículas orgânicas coloidais, pancton, etc.. Mede-se com turbidímetro e a unidade é NTU ou FTU (0,2 a 1 NTU : boa).

COR – É devida à presença de substâncias coloidais húmicas, metais, lixo industrial, etc.. Unidade TCU (True Color Units). P. ex.: 15 TCU é detectável em 1 copo d'água.

ODOR, SABOR – Odor: Mede-se pela diluição com água destilada. Pode ser sulfuroso, terroso, aromático, etc..

Sabor: *idem*

5. BACTERIOLOGIA

Bactérias coliformes : 0 NMP / 100 mL

Salmonella : 0 NMP / 100 mL

(NMP – número mais provável)

6. TRATAMENTO DAS ANÁLISES

ERRO – Importante para a verificação da validade das análises.

Transformar mg/L em meq/L (r)

$$r = \frac{P}{Pa / V}$$

$$e (\%) = \frac{r \sum p - r \sum n}{r \sum p + r \sum n} 100 \quad (10 \% \text{ máx.})$$

ÍNDICES DE SATURAÇÃO (IS) – Importante para análises com fins industriais.

$IS = pH - pHs$

Precisa-se: Alcalinidade, Ca, STD, Temperatura

$IS > 0$ @ Água incrustante

$IS = 0$ @ Água neutra

$IS < 0$ @ Água corrosiva

TAXA DE ABSORÇÃO DE SÓDIO (SAR) –

Usada para fins de irrigação

$$SAR = \frac{rNa}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}}$$

0 – 10 → Excelente

10 – 18 → Boa

18 – 26 → Regular

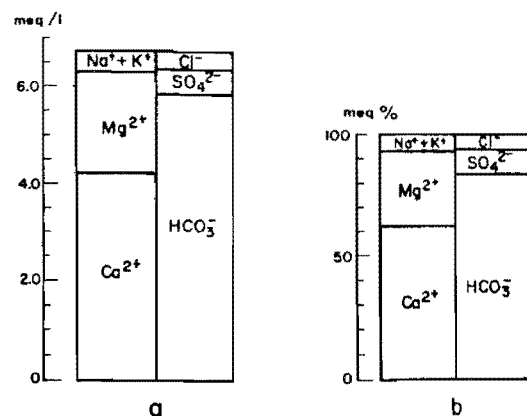
> 26 → Mal – perigo de alcalinização

7. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE ANÁLISES

As representações gráficas de resultados analíticos servem para simplificar a comparação e avaliação de diferentes análises. Diferentes métodos podem ser usados para este fim. Podem ser classificados em 3 grupos principais:

1 – **Diagramas colunares:** Os valores das análises de uma amostra de água são usados para representar as proporções das análises em mapas

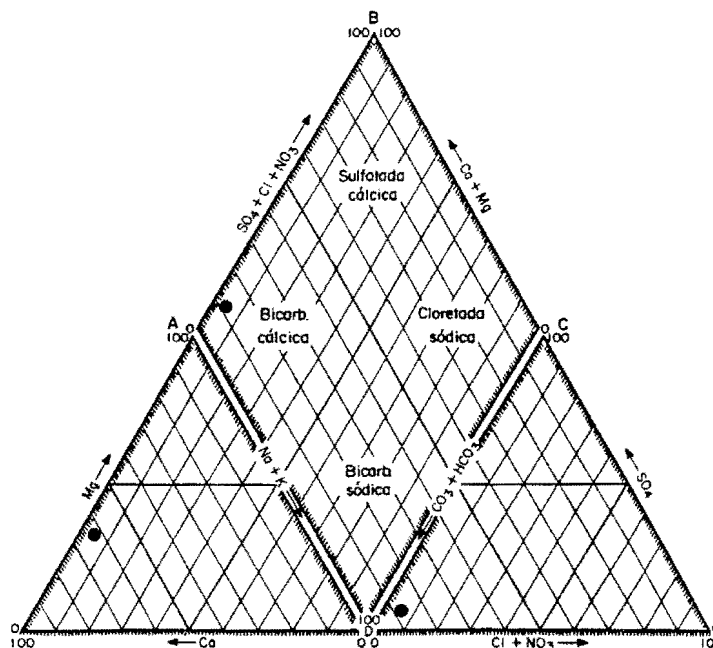
Figura 1 – Diagrama de barra (Baseado nos dados da Tabela 1)



2 – Diagramas triangulares: Diversas análises podem ser comparadas simultaneamente, direta e rapidamente. O diagrama deste tipo mais

comum é o PIPER, onde é possível a determinação e a visualização das tipologias químicas de várias análises de água

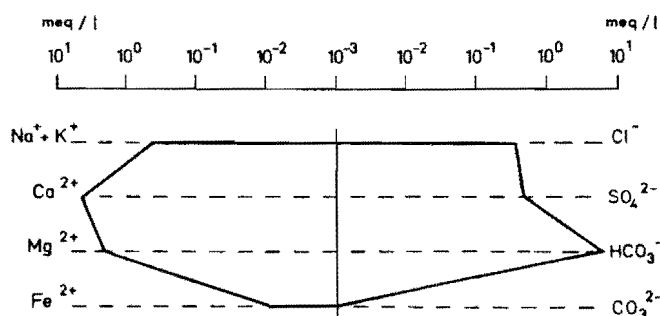
Figura 2 – Diagrama de PIPER mostrando composição de água a partir de dados da Tabela 1.



3 – Diagramas radiais: Representa-se uma análise de cada vez; é utilizado juntamente ou em cima

de mapas hidrogeológicos. É um diagrama muito eficaz para o zoneamento hidroquímico

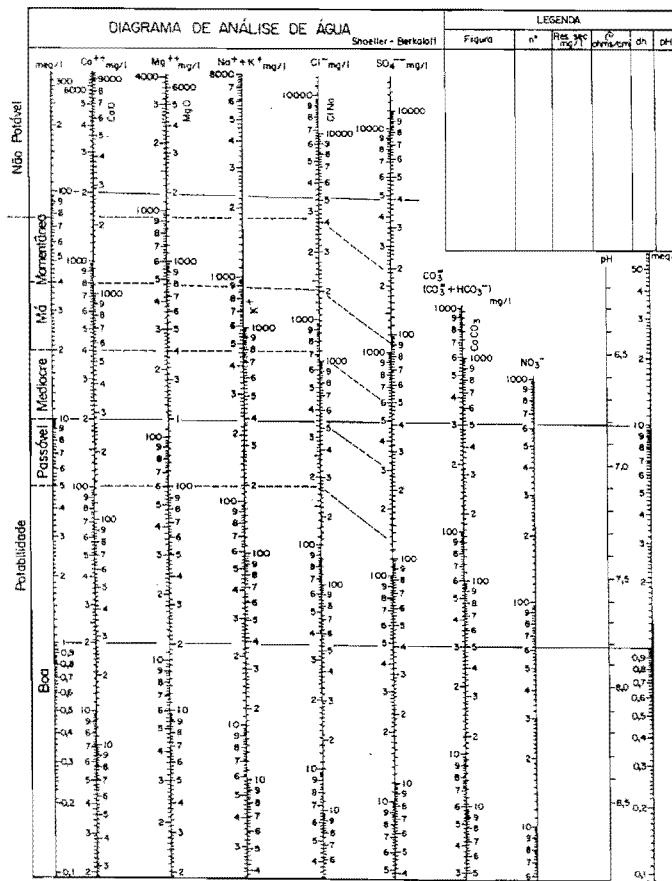
Figura 3 – Diagrama de STIFF a partir de dados da Tabela 1.



4 – Diagramas de escala vertical: O diagrama Schoeller-Berkaloff é bastante difundido para o

uso na representação da potabilidade de uma amostra de água .

Figura 4 – Exemplo de diagrama de Schoeller-Berkaloff



A Tabela 1, abaixo, mostra uma análise química parcial de água em exemplo dado por

SCHARPFF (1972) In: MATHESS, 1982:

Tabela 1 – Análise química parcial de água em exemplo dado por SCHARPFF (1972) In: MATHESS, 1982:

Cations	mg/L	meq/L	meq %
Na ⁺	8.26	0.3593	5.35
K ⁺	1.17	0.0299	0.45
NH ₄ ⁺	0.12	0.008	0.10
Ca ²⁺	84.3	4.207	62.69
Mg ²⁺	25.5	2.098	31.26
Fe _{total}	0.24	0.0086	0.13
Mn ²⁺	0.03	0.0011	0.02

Anions	mg/L	meq/L	meq %
SO ₄ ²⁻	22.2	0.4622	6.87
Cl ⁻	12.8	0.3610	5.37
NO ₃ ⁻	2.61	0.0421	0.62
HCO ₃ ⁻	357.5	5.86	87.13
HPO ₄ ²⁻	0.02	0.0004	0.01

8. BIBLIOGRAFIA

- APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 15th ed. Washington, American Public Health Association, 1980. 1.134 p.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. *Groundwater*. New Jersey, Prentice-Hall inc., 1979. 604 p ,
- LIND, O., T. *Handbook of Common Methods in Limnology*. St Louis, The C.V. Mosby Company, 1979. 199p.
- MATTHESS, G. *The Properties of Groundwater*. New York, John Willey & Sons, 1982. 406p.
- SZIKSZAY, M. – Geoquímica das águas. *Boletim IG/ USP*, Série didática, São Paulo, n. 5, p 1-166, 1993.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – *Guidelines for Drinking-Water Quality* – Vol. 2. Health Criteria and Other Supporting Information. Geneva – 1984.