

COMPLEMENTAÇÃO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA UTILIZAÇÃO EM ESTUDOS HIDROQUÍMICOS

Waldir Duarte Costa Filho¹; José Carlos da Silva²;

Waldir Duarte Costa³; Almany Costa Santos⁴

Resumo – Atualmente, encontrar análises físico-químicas satisfatórias para utilização das mesmas em estudos hidroquímicos, está cada vez mais complexo, pois existe uma grande quantidade de análises incompletas. O número de laboratórios vem aumentando, com alguns de pouca confiabilidade e, por outro lado, os custos estão mais altos, fazendo com que o proprietário da água desista de analisá-la completamente, do ponto de vista dos íons maiores. A maioria das análises físico-químicas está vindo sem o cálculo de bicarbonato e carbonato, pois os laboratórios estão determinando apenas a alcalinidade, além de que, alguns laboratórios, por não terem equipamentos específicos (como espectrômetro de chama), não estão determinando os íons de sódio, potássio e sulfato. Em estudos recentes envolvendo a cidade do Recife, executados pelos projetos HIDROREC II e SIGA Recife, um concluído e outro em execução, respectivamente, refletiu exatamente esta dificuldade. Mas, com base nos conceitos químicos de LOGAN (1965), utilizando-se a alcalinidade, o pH, a condutividade elétrica e as somas dos outros íons maiores, foi possível os cálculos dos elementos em falta e o preenchimento dessas análises, viabilizando os estudos hidroquímicos. É exatamente esta metodologia que desejamos repassar neste trabalho, para que outros pesquisadores possam utilizar, em seus estudos, análises físico-químicas em condições similares.

Abstract – Hydrochemical studies using physical-chemical analyses of water are constrained by difficulties in acquiring complete analyses. The number of analytical facilities increased in the later years, but the quality of the data is questionable and the costs of complete analyses, including major ions, are high. These facts are contributing for the demand for incomplete physical-chemical analyses by the mineral-water industry. The majority of the physical-chemical analyses show only the alkalinity of the water, lacking determination of bicarbonate, carbonate and ions of sodium, potassium, and sulfates. The difficulties imposed by the incomplete physical-chemical analyses of

¹ Geólogo, Mestre em Hidrogeologia, Consultor da CPRM Serviço Geológico do Brasil, SUREG-RE, Av.Sul, 2291, Afogados, Recife/PE, CEP 50770-011, Fone (81) 3428-0623, e-mail: waldir@webfile.com.br

² Engenheiro de Minas, Supervisor de Hidrogeologia e Exploração da CPRM Serviço Geológico do Brasil, SUREG-RE, Av.Sul, 2291, Afogados, Recife/PE, CEP 50770-011, Fone (81) 3428-0623, e-mail: gehitepe@fisepe.pe.gov.br

³ Geólogo, Doutor em Hidrogeologia, Consultor Autônomo, Sócio-Diretor da COSTA Consultoria, Av.Santos Dumont, 320, Aflitos, Recife/PE, CEP 52050-050, Fone/Fax (81) 3241-4815, e-mail: waldir@mailbr.com.br

⁴ Geólogo, Doutor em Hidrogeologia, Professor de Hidrogeologia da UFPE, Av.Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Recife/PE, CEP 50740-530, Fone (81) 3271-8239, e-mail: almany@npd.ufpe.br

water, was felt during the development of research projects HIDROREC II and SIGA RECIFE in the region of the city of Recife. This problem led the search for tools to determine the above-mentioned missing elements. Using the chemical approach of LOGAN (1965), associated with the alkalinity, pH, the electric conductivity and the total of other major ions present in the analyses it was possible to determine the missing elements. This technique favors the use of partial physical-chemical analyses in hydrochemical studies.

Palavras-chave – Hidroquímica, Análises, Físico-química.

INTRODUÇÃO

Uma nova avaliação hidrogeológica foi concluída, através do Projeto HIDROREC II, nos municípios de Recife, Olinda, Camaragibe e parte de Jaboatão dos Guararapes, estado de Pernambuco, pela COSTA Consultoria para a Secretaria de Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco – SRH/PE. Atualmente, a Superintendência Regional do Recife da CPRM Serviço Geológico do Brasil, está executando um projeto ambiental, denominado SIGA Recife, através da Supervisão de Gestão Territorial – GATE, pertencente a Gerência de Hidrologia e Gestão Territorial – GEHITE. Em ambos os projetos, contempla-se o capítulo de Hidroquímica. Como subsídio para o estudo hidroquímico, a SRH/PE forneceu o seu cadastro de poços, com controle do ano 1998 até 2002.

Dos poços cadastrados fornecidos pela SRH/PE, 652 continham análises físico-químicas, contabilizando-se 830 análises, pois muitos dos poços continham mais de uma análise. Estes quantitativos referem-se à soma em todos os aquíferos da região limitada pela área dos municípios supracitados.

Após a tabulação dos resultados das 830 análises, observou-se um grande número de análises incompletas, pela falta de um ou mais elementos químicos primários (ou maiores), onde, os de maiores ausências foram o bicarbonato e o carbonato, com 71,6 % e 73,7 %, respectivamente.

Dessa forma, considerando que ficariam no máximo um pouco mais de 230 análises, pois teriam que ser excluídas ainda as que estavam com ausência de outros elementos, e as que dariam erro de análise de laboratório, e que a quantidade que ficasse teria que ser dividida pelos cinco aquíferos existentes na área de estudo dos projetos. Assim, resolveu-se calcular as concentrações/teores dos elementos ausentes, com base em outros existentes e em propriedades químicas das águas.

METODOLOGIA APLICADA

Com base nos conceitos de LOGAN (1965), foram utilizados os parâmetros de alcalinidade e pH para o cálculo de bicarbonato, carbonato e hidróxido, e de condutividade elétrica e a soma dos íons para o cálculo de sódio mais potássio, sulfato e, por vezes, outros elementos ausentes.

As fórmulas utilizadas para o cálculo de bicarbonato, carbonato e hidróxido, foram as seguintes:

a) para o Hidróxido:

$$\text{OH} = 10^{\text{pH}-11} \times 17,01 \text{ (mg/L)}$$

b) para o Bicarbonato:

$$\text{HCO}_3 = \frac{(\text{Alcalinidade Total} / 50) + 10^{3-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-11}}{1 + (9,38 \times 10^{\text{pH}-11})} \times 61,02 \text{ (mg/L)}$$

c) para o Carbonato:

$$\text{CO}_3 = (\text{HCO}_3 / 61,02) \times 9,38 \times 10^{\text{pH}-11} \times 30,01 \text{ (mg/L)}$$

As constantes multiplicadoras ao final de cada fórmula correspondem aos pesos químicos equivalentes dos íons para converter o resultado, que é determinado em miliequivalente por litro (meq/L), para miligramas por litro (mg/L). Com objetivo oposto, a alcalinidade total é dividida por 50 para convertê-la de mg/L de carbonato de cálcio (CaCO_3) para meq/L. Alguns valores de alcalinidade também foram complementados quando existia bicarbonato e pH nas análises.

A metodologia utilizada para determinação de sódio + potássio, sulfato e, esporadicamente, outros cátions e ânions, foi o Método da Diferença, baseando-se na diferença entre a soma dos ânions e a dos cátions, ou vice-versa, a depender de qual elemento ausente está sendo calculado. Ou seja, quando o sódio e o potássio estavam ausentes, da soma dos ânions (cloreto, bicarbonato, carbonato, sulfato e nitrato), subtraía-se a soma de cálcio e magnésio; e quando o sulfato ou o cloreto estava ausente, da soma dos cátions (cálcio, magnésio, sódio e potássio), subtraía-se a soma dos outros ânions.

No entanto, quando estavam ausentes na mesma análise, um cátion e um ânion como, por exemplo, o sódio + potássio e o sulfato, as somas dos ânions e dos cátions não poderão ser calculadas como dito anteriormente, o que inviabilizaria o cálculo dos íons ausentes. Mas, esta particularidade também pode ser resolvida, através do método da dupla-diferença onde, a soma dos cátions e a soma dos ânions são calculadas, em miliequivalentes por litro (meq/L), dividindo-se a condutividade elétrica (em $\mu\text{S/cm}$) por 100. Depois, subtrai-se do valor encontrado, a soma dos outros íons catiônicos existentes, determinando-se o cátion ausente, da mesma forma com o ânion ausente. Deve-se lembrar de converter a concentração em mg/L de cada íon para meq/L quando for realizar a soma dos mesmos, como também, ao determinar-se o valor do íon ausente, convertê-lo de meq/L para mg/L.

RESULTADOS OBTIDOS

Em 830 análises físico-químicas existentes, foram calculados os seguintes elementos e propriedades químicas:

- Carbonato: em 612 análises (73,7%);
- Bicarbonato: em 594 análises (71,6%);
- Sódio + Potássio: 105 análises (12,7%);
- Sulfato: 76 análises (9,2%);
- Alcalinidade total: 46 análises (5,5%);
- Magnésio: 02 análises (0,2%).

No conjunto, foram recuperadas 537 análises físico-químicas, ou seja, 64,7% das 830 existentes. Se contabilizarmos o número de análises que ficaram totalmente irrecuperáveis, pois continham praticamente todos os íons maiores ausentes, ou seja, 139 análises (16,7%), o rendimento foi bem maior, pois o universo total fica em 691 análises físico-químicas, elevando o percentual das análises recuperadas para 77,7%. Passa-se, então, de um horizonte de 154 análises aptas ao estudo para 691, ou seja, um acréscimo de aproximadamente 350%.

COMENTÁRIOS FINAIS

LOGAN (op.cit.) comenta que o método da dupla diferença para a determinação do sódio, potássio e sulfato, ou outro íon maior, pode levar a erros nos íons calculados de 20% a 30%, recomendando cuidado à sua aplicação. Esta é uma importante recomendação porém, até o final do prazo de entrega deste trabalho, não houve tempo hábil para a sua averiguação de possíveis erros de cálculo. No entanto, esta tarefa será realizada e seus resultados serão apresentados no próximo evento da ABAS Nacional e/ou do Núcleo Pernambuco.

O que foi possível averiguar foi com relação ao erro de análise laboratorial. Os erros ocorridos com a aplicação desta metodologia mostraram resultados satisfatórios com erros de análise próximos a 0%. Os maiores erros ocorridos após os cálculos realizados foram devido à determinação do bicarbonato e carbonato, que nada têm a ver com as somas dos íons ou com a condutividade elétrica, mas sim com a alcalinidade total e com o pH, já constantes nos relatórios dos laboratórios. Isto leva a deduzir que são erros próprios da análise laboratorial.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com o exposto, as duas metodologias de cálculo são extremamente válidas para recuperação de análises físico-químicas incompletas e utilização das mesmas nos estudos hidroquímicos.

Recomenda-se, no entanto, que:

- i. as conversões de unidades de mg/L para meq/L e vice-versa, sejam realizadas cuidadosamente para evitar erros acumulativos;
- ii. que se averigüe possíveis erros com relação aos cálculos do sódio+potássio e do sulfato, pelo método da dupla diferença, através das análises completas existentes. Em caso positivo, deve-se procurar uma correlação entre os íons calculados e os constantes na análise laboratorial, através de uma análise estatística de regressão, e calcularem-se os íons pela equação determinada.

BIBLIOGRAFIA

LOGAN, John. 1965 – The Interpretation of Chemical Analyses of Water. Recife, U.S. Agency for International Development.