

# MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUA APLICAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA AQUÍFERO CENOZÓICO DO BAIXO TEJO EM ALMADA

Manuela SIMÕES

*Professora Doutora Eng<sup>a</sup> Geóloga, FCT(UNL), 2800, Monte de Caparica, +351.1.121 [mmsr@fct.unl.pt](mailto:mmsr@fct.unl.pt)*

## RESUMO

O presente trabalho descreve metodologias para análise química de águas subterrâneas adoptadas no Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

De entre uma panaceia de metodologias sugeridas por diversos laboratórios e recomendadas por especialistas na matéria foram seleccionadas técnicas de análise de fácil reprodução e manuseamento que permitam obter resultados rápidos e fiáveis, a fim de serem aplicadas a estudos hidrogeológicos em curso no Centro de Estudos Geológicos da mesma Universidade.

Foram utilizados métodos cromatográficos, volumétricos e ião-selectivo para identificar e quantificar iões presentes em águas subterrâneas captadas em furos, poços e nascentes situados no Concelho de Almada, tais como: Cloreto, Sulfato, Bicarbonato, Nitrato, Nitrito, Brometo e Fosfato, Cálcio, Sódio, Potássio e Magnésio.

O erro cometido no processo analítico, avaliado pelo rigor da análise obtida, foi estimado pelo balanço de iões segundo metodologias propostas por CUSTÓDIO e LLAMAS (1983); FEITOSA e FILHO (2000), e permitiu aferir e propor os métodos instrumentais analíticos mais adequados a serem utilizados em estudos hidrogeológicos ulteriores ou na caracterização de águas superficiais ou subterrâneas.

**Palavras-chave:** métodos, analíticos, água, subterrânea, Tejo



## INTRODUÇÃO

A recente 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 inúmeras técnicas analíticas cuja escolha se baseia na análise de custo/benefício.

Com o objectivo de conhecer os recursos hídricos subterrâneos no Concelho de Almada, aproveitou-se o ensejo para testar as metodologias de análise química em uso no Laboratório de Hidrogeoquímica que estava a ser criado e montado no Departamento de Ciências da Terra para fins pedagógico e de investigação.

Na região de Almada, desde sempre, são conhecidas e exploradas águas subterrâneas porém, de ignorada origem e caracterização. No âmbito do Plano Municipal de Ambiente – Almada 21, que a CMA estava a elaborar com a preocupação de atender às necessidades crescentes de melhoria de vida da população, numa lógica de conservação da qualidade do ambiente e desenvolvimento sustentável, procedeu-se ao levantamento exaustivo da Geologia e Hidrogeologia do Concelho.

Por outro lado o actual enquadramento legal no campo dos recursos hídricos com a Nova Directiva Quadro da Água (2000/60/CE) que obriga à recolha de informação sobre a qualidade e quantidade das águas subterrâneas e à implementação de planos de gestão e monitorização contínua, também esteve na base dos objectivos traçados.

Assim, procedeu-se ao inventário de campo e colheita de amostras para caracterização físico-química laboratorial, tendo sido identificados e feita a recolha de informação referente a 205 poços, 30 furos e 14 nascentes, e analisadas 138 águas subterrâneas.

## ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo foi limitada ao Concelho de Almada, situado na Bacia do Baixo Tejo, na sua margem sul, em posição oposta à cidade de Lisboa. Encontra-se localizada no flanco norte do sinclinal de Lagoa de Albufeira, sendo limitada a norte e nordeste pelo rio Tejo, a oeste pelo oceano Atlântico e a sul pelo Concelho do Seixal segundo uma área de 70,3 km<sup>2</sup>, enquadrada 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 (Figura 1).

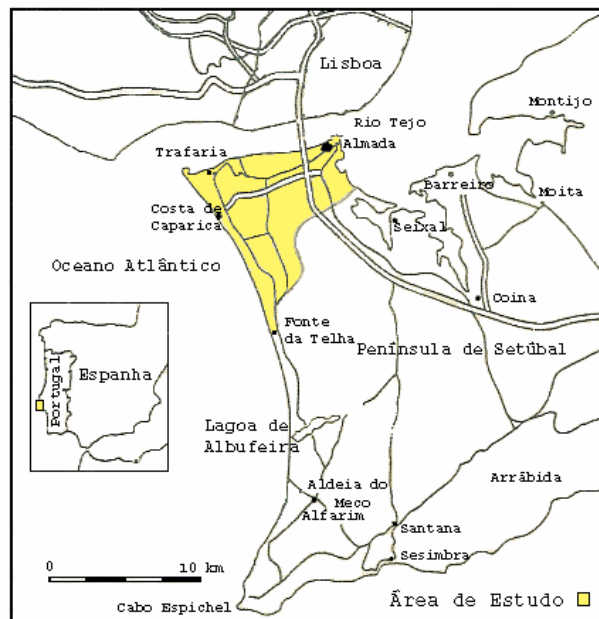


Figura 1 Mapa com a localização da área de estudo.



## GEOLOGIA

A evolução geológica regional, desde o final do Mesozóico até à actualidade, determinou o tipo e estruturação dos depósitos na parte mais vestibular da Bacia do rio Tejo. Particularmente importantes do ponto de vista geológico, por se situarem nos limites dos domínios Atlântico e Mediterrânico são também no âmbito hidrogeológico, porque neles se situa a maior reserva hídrica subterrânea do país.

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. Merecem referência as contribuições de José Bonifácio de Andrade e Silva, Baron Von Eschewege, Alexandre Vandelli, Daniel Sharpe, Carlos Ribeiro, Francisco Pereira da Costa, Cândido Berkeley Cotter, Oswald Heer, F. Fontannes, Perceval de Loriol, Frédéric Roman, Gustave Dollfus, G. Zbyszewski e T. Antunes (*in* ANTUNES e PAIS 1993). Porém, são escassas as citações hidrogeológicas, e devem-se exclusivamente ao Mio-Pliocénico.

A depressão tectónica do Baixo Tejo encontra-se preenchida por sequências intercaladas de areias, argilas, calcários e margas, formadas na dependência do Maciço Antigo, Bordadura Ocidental, e das serras de Sintra e Arrábida, num período de tempo que medeia o Paleogénico e o Quaternário. A espessura máxima, registada em sondagem no centro da Bacia, não ultrapassa 1200 metros.

Em 1903-04 (COTTER *in* DOLLFUS *et al.*), o Miocénico de Lisboa e arredores foi subdividido em VII divisões com carácter litostratigráfico, ainda hoje aceites; às mesmas unidades, ANTUNES (1971), atribuiu carácter cíclico, visível na sedimentação através de manifestações de ingressões marinhas constituídas por transgressões e regressões, definindo 7 episódios transgressivos para o Miocénico e 1 para o Pliocénico. Ao longo da sequência são comuns intercalações de depósitos marinhos, continentais e fluvio-marinhos. Contudo o carácter marinho é mais acentuado na região de Almada do que em Lisboa e, por sua vez, mais evidente entre a Costa de Caparica e a Trafaria.

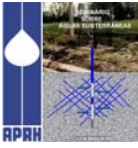
Em Almada são apenas conhecidos depósitos do Miocénico, desde o Aquitaniano ao Tortoniano, sobrepostos pelo Pliocénico e Quaternário, segundo espessuras máximas de 300 metros para o Miocénico e 50 metros para o conjunto Plio-Quaternário.

Ao longo do talude marginal, entre Cacilhas e Trafaria, desde o sopé da arriba, em contacto com o rio, até ao topo aflora o Burdigaliano. O Langhiano e início do Serravaliano conformam o topo das colinas situadas entre o Cristo-rei e São Pedro de Trafaria e o extremo setentrional da arriba fóssil da Costa de Caparica. A partir de São João de Caparica até a intersecção da arriba com a via rápida para a Costa dominam o Serravaliano e base do Tortoniano. O Miocénico desaparece para sul, após a Foz do Rego, dando passagem ao Plio-Quaternário. É ravinado por conglomerados pouco espessos e descontínuos seguidos por areias fluviais, arcóicas finas a grosseiras, do Pliocénico que, no local, são sobrepostas por níveis grosseiros intercalados com outros arenosos finos do "Conglomerado de Belverde" (5 a 10 metros de espessura).

Materiais soltos, tipo areia de praia, são abundantes a sul e a oeste do forte de Trafaria. Prolongam-se até à Cova do Vapor formando, para sul, o perfil côncavo do litoral ocidental da península de Setúbal.

Areias de praia subsistem ainda a este de Trafaria, na escarpa da Boca do Vento, entre Arialva e a Ponte sobre o Tejo e na desembocadura dos vales de Porto Brandão e Portinho da Costa.

Em terras da Costa areias de duna misturadas com depósitos de vertente fazem a ligação ao litoral atlântico. A sua espessura não deve ultrapassar 20 m. São locais de mistura de águas marinhas com continentais segundo proporções dependentes do equilíbrio hidrodinâmico na zona de interface.



## TECTÓNICA

Almada encontra-se no flanco norte do sinclinal de Albufeira, cujo eixo coincide praticamente com a Lagoa do mesmo nome. As camadas exibem pequena inclinação para sul ( $6^\circ$  a  $7^\circ$ ). A fracturação não parece frequente, com excepção para o talude marginal e para a escarpa litoral onde podem ser observadas várias falhas normais e inversas a afectar os calcarenitos e as areias arcósicas.

Em Fonte da Telha as falhas de componente inversa com direcções predominantes WNW-ESSE, na parte norte e submeridiana no sector sul podem ser interpretadas como fazendo parte de uma rotação das trajectórias de tensão nas proximidades de um acidente de maior envergadura. As falhas reflectem acidentes de segunda ordem associados a outros profundos situados no bordo SE do canhão submarino de Lisboa. Estes acidentes com direcção NE-SW, subverticais, provocaram a elevação de bloco central após abatimentos dos flancos laterais com componente de desligamento direito. A movimentação parece prolongar-se pós-areias arcósicas e Conglomerado de Belverde.

## GEMORFOLOGIA

A superfície planáltica de Lisboa, situada a 100 m de altitude, parece continuar para a margem sul do Tejo onde parece estar representada pelas colinas situadas entre a cidade de Almada e Trafaria.

O traço morfológico dominante caracteriza-se por colinas de topo aplanado de grande regularidade relacionadas com superfície horizontal de erosão situada a cerca de 110 m de altitude. A cortar estas elevações aplanadas, no topo, aparecem áreas em depressão drenadas por pequenas ribeiras, sendo as mais importantes do Caramujo e Enxurrada. Segundo CABRAL (1995), o nível erosivo situado entre 100 e 120 m de altitude nas regiões de Almada e Lisboa representa a plataforma de abrasão marinha ou fluviomarina desenvolvida na península de Setúbal por truncatura de uma espessura desconhecida, mas importante, de sedimentos pliocénicos, talhada durante um nível alto do mar contemporâneo de período interglacial Tigliano ou Calabriano (Estratigrafia norte da Europa).

## HIDROGEOLOGIA

Do ponto de vista hidrogeológico o Miocénico na região de Almada é pouco interessante devido ao carácter argilo-margoso dos estratos que compõem a sequência sedimentar, com excepção para os níveis calcareníticos das divisões II, III, IV<sub>a</sub> e V<sub>abc</sub>. 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 da precipitação, quando afloram. São definidas 4 unidades aquíferas distintas e um aquífero, onde se admitem porém, entre elas, a possibilidade de estabelecimento de conexões hidráulicas.

As areias finas siltosas com intercalações de argilas das divisões VI<sub>b</sub> e VII constituem um aquífero situado na base do aquífero Plio-Plistocénico, formado nas "Areias de Santa Marta e Conglomerado de Belverde", que sobre elas assenta.

## METODOLOGIA

Consistiu na caracterização física e química de águas subterrâneas recolhidas durante o inventário de campo, baseada em metodologias instrumentais de análise, sugeridas na bibliografia da



especialidade para análise de iões em águas potáveis, e na confrontação da fiabilidade dos métodos, com base no rigor das determinações avaliado pelo erro das análises obtidas. Para identificar e quantificar iões maioritários foram utilizados métodos cromatográficos, nomeadamente cromatografia iónica de fase líquida, recentemente em franca expansão na determinação de aniões Cloreto, Sulfato, Nitrato, Nitrito, Fosfato e Brometo, e em menor escala de cationes Cálcio, Sódio, Magnésio e Potássio. Por volumetria determinou-se o ião Bicarbonato devido a limitações inerentes à cromatografia, titulando as amostras com HCl-0,1N. A técnica do ião-selectivo foi inicialmente escolhida, embora sem sucesso, para quantificar iões Cálcio, Sódio e Potássio e a dureza carbonatada.

As propriedades físicas como condutividade e pH foram medidas com recurso a aparelho multifunções da Consort, *Multi-parameter analyser modelo C833*.

## CROMATOGRAFIA

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. O modo como a fase estacionária se encontra define o tipo de cromatografia, quando se encontra fixa num tubo através do qual é obrigada a passar a fase móvel designa-se por cromatografia em coluna, podendo ainda ser líquida, gasosa ou com fluido de acordo com a fase móvel usada. Dentro da cromatografia líquida de alta eficiência encontra-se a cromatografia iónica ou de permuta iónica que permite separar de uma amostra a sua composição iónica fazendo-a passar por uma coluna preenchida de resinas ou Zéolitos (GONÇALVES, 2001). Uma vez separados, os iões são identificados, detectados e quantificados.

O sistema é formado por um líquido eluente, uma bomba de alta pressão, um injector de amostras, uma coluna analítica e um detector de condutividade com supressão química. Os eluentes utilizados podem ser soluções de carbonato e hidrocarbonato para separar aniões ou de ácido tartárico e dipicolínico para cationes.

No processo é gerado automaticamente 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 ou a sua área são proporcionais à concentração do ião e são usados para os quantificar.

Antes de correr a amostra o sistema é calibrado recorrendo a soluções standards. A comparação entre os picos gerados por elas com os da amostra permite a sua identificação e quantificação com rigor.

Para suprimir o problema da elevada condutividade do eluente em algumas situações introduz-se uma coluna supressora do eluente imediatamente após a coluna de permuta iónica e antes da célula detetora. 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.

Uma alta eficiência do sistema, dependente da coluna utilizada, ou seja a capacidade de produzir picos gaussianos, permite separar, numa única corrida, um grande número de constituintes da amostra, pelo menos sete iões. Tal torna a Cromatografia iónica num método popular por ser rápido a quantificar muitos iões com elevada precisão, bem como separar espécies químicas do mesmo elemento.

O método pode ser aplicado com eficiência em águas potáveis, na determinação de Brometo, Cloreto, Fluoreto, Nitrato, Nitrito, Fosfato, Sulfato, Cálcio, Sódio Potássio e Magnésio, tendo em conta que as amostras devem ser recolhidas em frasco limpos de polietileno ou polipropileno e conservadas até 28 dias para o Fluoreto, Brometo e Cloreto, para o Nitrato, Nitrito, Fosfato e Sulfato durante 48



horas e a 4° C. O material necessário para aplicar o método consiste em balança analítica com precisão de 0,0001 g, cromatógrafos iónicos equipados com coluna e pré-coluna, supressor, loop e membranas filtrantes com 45 µm. Os reagentes necessários são água ultra-pura (Milli-Q) ou desionizada filtrada e degaseificada, eluente e soluções standards dos iões a determinar com concentrações diversas.

No Laboratório de Hidrogeoquímica para o efeito existem dois cromatógrafos iónicos, um da Metrohm (761 compact IC com coluna METROSEP Cation 1-2 (6.1010.000) e outro da Dionex (DX-120 com coluna IonPac As14, 4x250 mm e supressor ASRS-Ultra). Para o procedimento, calibração e cálculo, é seguida a norma recomendada pela EPA (Method 300.0, A) para calcular aniões em água potável, água superficial, água subterrânea e águas residuais domésticas e industriais. Neste método os limites de detecção, em mg/L, são para o Brometo 0.63 – 21.0, Cloreto 0.78 – 26.0, Fluoreto 0.26 – 8.49, Nitrato – 0.42 – 14.0, Nitrito 0.36 – 12.0, Fosfato 0.69 – 23.1 e Sulfato 2.85 – 95.0.

## VOLUMETRIA

A metodologia de análise por cromatografia visa efectuar determinações dos principais aniões e catiões dissolvidos na água. Visto a fase móvel utilizada para determinar os aniões ser constituída por uma solução bicarbonatada, impossibilita o uso desta técnica para determinar o ião Bicarbonato. Assim, foi seguida a técnica de análise por titulação com ácido forte de modo a tornar possível a avaliação do rigor da análise e estimar o erro pelo balanço de iões.

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. 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 (laranja de metil ou fenolftaleína) que muda de cor à alteração do pH, sendo a gama do laranja de metil de 3,1 e 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 sobre fundo branco à qual se juntam 3 gotas de laranja de metil, com um ácido clorídrico 0,1N 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. O laranja de metil só muda de cor quando todo o carbonato estiver completamente neutralizado.

Para uma toma de 100 mL de amostra a alcalinidade é expressa em mililitros de solução N/10 por litro e determinada fazendo a multiplicação por 10 do volume de titulante adicionado até ao momento da viragem de cor. É expressa em mg/L CaCO<sub>3</sub>. Este método pode ser usado para valores entre 0.5 e 500 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

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.

Também, o seu valor é bastante susceptível de sofrer alterações entre a colheita e a análise de modo que se recomenda proceder à análise durante as 24 horas após a colheita ou no próprio local da recolha.

O uso desta técnica deve, no entanto, 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 armazenar as amostras, devem encher-se completamente os frascos, excluindo todo o ar do recipiente, e guardá-los a cerca de 4° ao abrigo da luz, em ambiente escuro.

## **DETERMINAÇÕES COM IÃO - SELECTIVO**

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 (standards) que se podem adquirir nas concentrações pretendidas ou obter por diluições de concentrações geralmente 1000 ppm, para obter diferentes concentrações ou novos padrões de calibração que geram novos potenciais detectados pelo eléctrodo. A curva é traçada em escala logarítmica e formato digital.

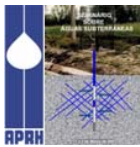
O cloreto normalmente determinado por colorimetria ou titulação e, mais recentemente, devido ao rigor obtido, por cromatografia iónica, pode ser obtido através desta técnica, evitando interferências na sua determinação em resultado de factores como a turbidez e coloração da amostra que influenciam bastante os métodos calorimétricos.

Metodologia semelhante pode ser utilizada na determinação de iões Cálcio, Sódio, Magnésio e Potássio contudo com reduzida precisão em resultado da competitividade entre iões e dificuldades na estabilização das leituras, especialmente no caso do ião sódio.

## **DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

### **Balanço iónico e cálculo do erro cometido na análise química**

A metodologia adoptada para a caracterização química das águas subterrâneas, com excepção para o ião-sectivo, permitiu obter resultados satisfatórios no tocante aos aniões mais comumente utilizados para a classificação iónica e o uso da água. Porém, a caracterização das águas irá prosseguir com a determinação dos catiões por cromatografia, uma vez que o método inicialmente proposto veio a revelar-se desadequado às determinações em causa, especialmente no caso do ião Sódio, por não permitir medições com a exactidão desejada. A estabilização no processo de leitura dificilmente era conseguida e quando parecia estabilizado os valores obtidos revelavam-se absurdos conforme se pode verificar pelos valores obtidos para o ião Sódio (Quadro 1).



A aquisição recente de outro cromatógrafo iónico com coluna para análise de catiões irá ser utilizado para identificar e quantificar iões Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio, estando actualmente em fase experimental e com sucesso evidente na precisão que permite na quantificação destes iões (Quadro 2).

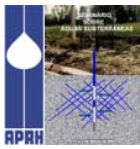
A avaliação do erro cometido no processo analítico pode ser estimado através do balanço de iões, fundamentado no facto de que numa análise química completa a concentração total, expressa em meq/L, dos catiões deve ser semelhante à dos aniões. O valor da desigualdade expressa em percentagem é definido como o erro da análise. CUSTÓDIO e LLAMAS (1983) distinguem entre erro prático e teórico, sendo o último o erro prático máximo permitido tendo em conta a condutividade da água. SCHOELLER (1962) admite simplesmente que o erro do balanço iónico não pode ser superior a 5% e, segundo FEITOSA e FILHO (2000), nunca superior a 10% para que a análise possa ser considerada analiticamente correcta. As principais causas do erro resultam de desadequada técnica analítica, falhas no procedimento, demasiado tempo de armazenamento, erro no cálculo ou da presença de outros iões não quantificados presentes em quantidades apreciáveis na água ou, então, quando a água é pouco mineralizada, pequenas diferenças podem ser significativas em valor percentual quando comparadas com o total de aniões e catiões.

**Quadro 1**  
Erro das análises pelos métodos de CUSTÓDIO e LLAMAS (1983) e FEITOSA e FILHO (2000)  
(Valores em meq/L)

Ponto água, local	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2)	Cl <sup>-</sup> (3)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	Ca <sup>2+</sup> (5)	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> (6)	K <sup>+</sup> (7)	Erro* pn	Erro** pn	Cond. (µS/cm)
Poço, IGAP	8.62	5.56	3.21	1.32	3.76	--	38.3	0.26	83.5%	41.7%	1450
Poço, Porto Brandão	1.57	0.32	2.15	0.35	1.69	--	7.91	0.23	76.5%	38.2%	389
Poço, Murfacém	4.71	4.71	5.43	3.43	5.70	--	22.04	0.84	43.9%	21.9%	1533
Poço, Castelo Picão	3.19	0.61	0.85	0.1	2.62	--	3.17	0.52	28.2%	14.1%	325
Poço, Castelo Picão	6.27	1.52	1.98	0.13	3.69	--	6.13	0.06	0.2%	0.1%	743
Poço, Q.ta das Rosas	5.48	3.12	6.83	0.0	2.35	--	20.0	0.23	37.6%	18.8%	1171
Poço, Chanoca	8.82	1.89	3.03	0.08	3.99	--	11.6	0.12	12.8%	6.4%	997
Poço, Montinhoso	2.18	0.11	0.33	0.02	1.89	--	1.53	0.16	30.2%	15.1%	212
Poço, Murfacém	4.62	3.12	5.45	3.80	1.29	--	26.91	4.89	64.3%	32.1%	1507
Poço, Filipa d'Água	7.45	4.57	4.44	0.71	5.1	--	18.96	0.15	34.0%	17.0%	1452
Poço, Fomega	5.16	5.29	3.91	3.83	5.9	--	12.4	0.22	1.8%	0.8%	1577
Poço, Fomega	4.61	3.31	4.34	1.89	3.33	--	29.5	0.68	81.2%	40.6%	1276
Poço, Caneira	8.85	6.57	7.23	0.20	3.18	--	62.17	0.06	96.4%	48.2%	2150
Poço, Qt.ª Macarena	5.93	5.58	4.40	2.22	4.72	--	37.69	0.15	80.5%	40.2%	1776
Poço, Q. Inglesinhos	5.20	4.57	5.89	5.66	6.15	--	42.60	1.13	80.2%	40.1%	1701
Poço, Q. Murtinheira	2.31	7.14	11.52	4.93	6.8	--	38.65	0.92	56.6%	28.3%	1988
Poço, Curvina	5.02	1.54	2.59	2.22	3.89	--	22.69	0.07	80.3%	40.1%	1095
Poço, Raposeira	1.85	24.1	12.83	0.03	7.45	--	70.40	0.49	67.5%	33.7%	3080
Poço, T. da Costa	9.26	17.99	14.09	4.35	8.85	--	76.09	1.45	61.6%	30.8%	5630
Poço, Foz do Rego	5.31	1.73	2.41	0.17	2.84	--	16.10	0.24	66.4%	33.2%	953
Poço, Regateira	4.37	6.45	5.69	0.00	2.32	--	26.13	0.54	54.9%	27.4%	1516

\* erro seg. CUSTÓDIO e LLAMAS (1983); \*\* erro seg. FEITOSA e FILHO (2000); -- não determinado; pn – pelo menos  
Métodos analíticos utilizados: (1) – volumetria, (2,3,4) – cromatografia iónica, (5,6,7) – ião-selectivo





### Quadro 2

Erro das análises pelos métodos de CUSTÓDIO e LLAMAS (1983) e FEITOSA e FILHO (2000)  
 Teste ao método cromatográfico  
 (Valores em meq/L)

Ponto água, local	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2)	Cl <sup>-</sup> (3)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	Ca <sup>2+</sup> (5)	Mg <sup>2+</sup> (6)	Na <sup>+</sup> (7)	K <sup>+</sup> (8)	Erro *	Erro ***	Cond. (µS/cm)
Rede, Almada	0.96	0.33	2.31	0.31	1.42	0.88	1.83	0.09	7.6%	3.8%	454
Rede, Almada	1.05	0.32	2.35	0.29	1.62	0.69	1.83	0.09	5.3%	2.6%	464
Furo, Sto. Aleixo	1.96	1.51	2.30	2.11	2.69	3.57	2.12	0.21	8.7%	4.6%	692
Rede, Sto. Aleixo	1.12	0.56	0.83	0.01	0.97	1.15	1.09	0.00	24.2%	12.0%	274
Furo, Mouchão	3.85	0.47	3.01	0.35	6.78	1.02	2.37	0.12	29.6%	14.7%	936
Rede, Sertã	0.24	0.02	0.24	0.00	0.33	0.09	0.47	0.05	59.4%	29.7%	46.2
Furo, Sertã	0.51	0.22	0.34	0.05	0.50	0.36	0.70	0.00	33.4%	16.7%	139.1
Rede, FCT	1.07	0.38	2.92	0.36	1.53	0.82	1.95	0.18	5.3%	2.6%	490
Fonte Santa	4.04	3.06	5.69	1.71	9.28	1.70	4.98	0.24	11.0%	5.5%	1493

\* erro seg. CUSTÓDIO e LLAMAS (1983); \*\* erro seg. FEITOSA e FILHO (2000)

Métodos analíticos utilizados: (1) – volumetria, (2,3,4,5,6,7,8) – cromatografia iónica

Em cromatografia, a exactidão do método depende da natureza dos padrões por ser difícil a preparação e conservação de soluções muito diluídas. No sentido de estabelecer um controlo de qualidade em laboratórios a Environmental Protection Agency (EPA) coloca à disposição, muitas vezes de forma gratuita, padrões certificados em ampolas seladas ou mesmo propor metodologias de análise como acontece com o método 300.0 para calcular aniões em água superficial ou subterrâneas por cromatografia iónica.

Apesar das limitações, os resultados obtidos tornaram, ainda assim, possível separar águas de acordo com a fácies geoquímica que, por sua vez, se relaciona com a origem e litologia do aquífero. São evidentes as relações entre litologia, locais de extracção e as características das águas. A mineralização das águas subterrâneas avaliada pela condutividade eléctrica aponta para diferenças significativas relacionáveis com a proveniência aquífera (Quadro 3).

### Quadro 3

Resultados de parâmetros físicos e análises químicas representativos das fácies geoquímica de águas subterrâneas captadas em poços no Concelho de Almada

Mineralização	Poço Nº	Cond. (µS/cm)	pH	T (°C)	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Localização	Unidade
Baixa	12	212	7,8	16,1	5,04	132,98	11,42	1,48	Montinhoso	IVa-Vabc
Baixa	7	325	8,2	15,9	29,50	194,59	29,90	6,20	Fonte Santa	IVa-Vabc
Baixa	5	389	7,9	19,9	15,40	95,77	75,20	21,80	Granja	IVa-Vabc
Baixa	3	396	7,4	14,0	31,90	148,20	28,50	13,10	Montalvão	IVa-Vabc
Média	8	743	7,2	16,8	72,90	382,47	69,40	8,30	Fonte Santa	Mistura
Média	56	801	7,5	16,1	85,30	222,04	122,70	6,20	Funchalinho	Mistura
Média	11	997	7,3	15,2	90,80	538,02	160,00	4,70	Chanoca	Mistura
Alta	15	1487	7,4	15,2	215,50	531,92	242,50	3,60	Portinho	Profunda
Alta	14	1524	7,3	16,8	304,20	483,12	211,10	18,50	Portinho	Profunda
Alta	31	2150	7,2	17,2	315,50	539,90	253,00	12,50	Caneira	Profunda
Alta	35	2570	6,9		281,30	423,95	598,00	0,00	Brielas	Profunda
Alta	36	1987	7,0	16,6	33,40	569,13	266,00	17,20	Brielas	Profunda



Os valores mais baixos de condutividade foram detectados no aquífero superficial formado nas unidades IV<sub>a</sub> e V<sub>abc</sub>. Neste, quando isento de contaminações e fora dos locais de mistura com águas de aquíferos mais profundos, varia entre 200 e 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Próximo de acidentes tectónicos, local de descarga de aquíferos profundos, a condutividade da água captada à superfície, em poços, mostra, por efeito de mistura, valores superiores, na ordem de 700 a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## CONCLUSÕES

De maneira geral, pode-se considerar que o desenvolvimento deste trabalho permitiu que os objectivos pretendidos fossem alcançados, uma vez que as metodologias adoptadas, com excepção para o método do ião-selectivo, permitiram com sucesso caracterizar as águas do ponto de vista iónico e, na situação experimental, produzir análises químicas com percentagem de erro dentro de valores admissíveis sugeridos na bibliografia consultada. Tais metodologias, cromatografia e volumetria, podem ser utilizadas com sucesso em determinações laboratoriais de iões Cálcio, Sódio, Potássio, Magnésio, Sulfato, Nitrato, Nitrito, Cloreto e Bicarbonato, em águas superficiais ou subterrâneas.

## AGRADECIMENTOS

À Câmara Municipal de Almada,  
Ao Ex-Instituto Geológico e Mineiro (actual INETI),  
À Engenheira Luísa e Sr. Arsénio.

## BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, C. B. F. – “A tectónica do estuário do Tejo e dos vales submarinos ao largo da Costa de Caparica”. *Com. Serv. Geol. Portugal*, **XIX**, 1933
- ANTUNES, M. T.; PAIS, J. – “The Neogene of Portugal”. *Ciências da Terra (UNL)*, **12**, 1993, pp. 7 - 22
- ANTUNES, M. T. – “Notes sur la Géologie et la Paléontologie du Miocène de Lisbonne”. *Bol. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciênc. Lisboa*, **13** (1), 1972, pp. 25 - 35
- CABRAL, J. – “A neotectónica de Portugal continental – estado actual dos conhecimentos”. *Maleo*, Lisboa, **2** (14), 1986, pp. 3 - 5
- CHOFFAT, P. – “Géologie du Cenozoique du Portugal”. *Comum. Serv. Geol. Portugal*, **XXX**, suplemento, 1950, pp. 1 - 183
- COTTER, J. C. B. – “O Miocénico marinho de Lisboa”. *Comum. Serv. Geol. Portugal*, **XXXVI**, suplemento, 1956, pp. 1 - 170
- FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M. – *Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações*. Fortaleza (Brasil), CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 2000
- NOLLET, M.L.L. – *Handbook of water analysis*. New York (USA). Marcel Dekker, Inc., 2000
- PFAFF, J.D. – “Method 300.0, Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography, Revision 2.1”, *United States Environmental Protection Agency*. Office of Research and Development, 1993
- ROMAN, F. ; TORRES, A. – “Le Néogène continental de la basse vallée du Tage (rive droite) “. 1<sup>re</sup> partie – Paléontologie par F. Roman avec une note sur les empreintes végétales de Pernes par M. Fliche; 2<sup>e</sup> partie – Stratigraphie par A. Torres. *Mem. Com. Serv. Geol. Portugal*, 1907, pp. 1-88 (1<sup>re</sup> partie), pp. 89 - 109 (2<sup>e</sup> partie)



- SCHAFFER, H.; LAUBLI, M.; DORIG, R. – Ion Chromatography. *Metrohm Monograph*. Switzerland, 2003, 54 p.
- SIMÕES, M. – Contribuição para o conhecimento hidrogeológico do Cenozóico na Bacia do Baixo Tejo. *Dissertação apresentada à UNL para obtenção do grau de Doutor em Geologia, FCT/UNL*, 1998
- SIMÕES, M. – “On the hydrogeology of the lower Tagus Basin and its Cenozoic geologic evolution”. *Ciências da Terra (UNL)* 15, pp. 239-248
- TONETTO, E.M.; BONOTO, D.M. – “Implementação de metodologias para a análise química de águas e sua aplicação na caracterização das águas subterrâneas de águas da Prata (SP)”. *Geociências, Rev. da Universidade Estadual Paulista*, 18(2), Julho/Dezembro 1999, pp. 303 - 325