

## ALGUMAS DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA MINERAL DAS CALDAS DE MONCHIQUE

J. SIMÕES REDINHA (\*)

*(Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica de Coimbra)*

Recebido em 8-4-1961

A determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos por espectrofotometria de chama tem vantagens incontestáveis sobre os métodos gravimétricos ou volumétricos de análise, especialmente para os metais alcalinos para os quais as separações por via química são muito laboriosas e pouco precisas. A análise de chama, sendo mais rápida, permite ainda a determinação destes elementos em concentrações muito baixas, por exemplo, inferiores a 0,1 p.p.m., valor muito inferior ao limite de determinação pelos métodos químicos.

Na análise das águas minerais portuguesas, onde alguns destes metais estão sempre presentes (sódio, potássio e cálcio) e outros são muito frequentes (lítio, estrôncio e bário), a espectrofotometria de chama é um precioso auxiliar.

No entanto, para que o método conduza a resultados precisos, necessita de ser aplicado com certos cuidados, pois a emissão dum catião é perturbada pela presença dos outros elementos presentes na solução [1]. Os catiões podem dar interferências por emissão no mesmo comprimento de onda do catião a determinar ou contribuir para o aumento da emissão de fundo, enquanto que os aniões podem ocasionar perturbações sérias por formarem com o catião a determinar compostos mais dificilmente excitáveis diminuindo, assim, a intensidade da radiação emitida.

Vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo das interferências no método de análise de chama e, principalmente, ao processo de as

---

(\*) Bolseiro do Instituto de Alta Cultura.

eliminar ou atenuar. Num trabalho aplicado à análise de águas, P. W. West *et al.* [2] consideraram uma solução que continha os catiões sódio, potássio e cálcio e os aniões sulfato, cloreto e bicarbonato — os seis iões mais frequentes nas águas — e estudaram a influência que cada um dos seis iões exercia nas determinações daqueles metais. Dos seus resultados conclui-se que a presença de qualquer dos catiões faz aumentar a intensidade da radiação emitida pelos outros. Por sua vez, o sulfato reprime a emissão do sódio e potássio, aumentando a do cálcio. O bicarbonato aumenta a intensidade de sódio, reprimindo a do potássio e cálcio. A determinação deste último catião pode ser seriamente afectada pela presença do bicarbonato quando a concentração deste anião for superior a 100 p.p.m. Por exemplo, na presença de 500 p.p.m. de bicarbonato, 20 p.p.m. de cálcio são reduzidas a 6 p.p.m. A repressão que o bicarbonato exerce na emissão do potássio, ainda que não tão importante como na do cálcio, é no entanto acentuada e parece ser tanto maior quanto maior é a relação do bicarbonato para o potássio. A presença do cloreto, mesmo em concentrações relativamente elevadas, não influencia apreciavelmente a emissão de qualquer daqueles catiões; este resultado está de acordo com as conclusões doutros autores.

Para poder obter resultados rigorosos pela análise de chama, torna-se necessário comparar as intensidades de radiações dum elemento na solução a analisar e numa solução de igual composição.

Mas a preparação duma solução de comparação, de composição igual à da solução a analisar, não é simples, nomeadamente para o caso duma água mineral quase sempre de composição bastante complexa. Por esta razão têm-se usado vários processos para eliminar as interferências.

Num dos processos, chamado dos tampões de radiação [2], a determinação dum metal é feita adicionando à solução um certo volume de soluções saturadas dos outros metais presentes, sendo as curvas de calibração construídas a partir de soluções em que, ao elemento considerado, foram adicionadas as mesmas quantidades dos elementos estranhos. Este processo é muito trabalhoso e pouco sensível quando se trata de determinar mais de dois ou três elementos duma solução, parecendo-nos, por isso, não ser muito adequado à análise de águas minerais.

Num outro processo, Hemingway [3] fez a determinação do cálcio eliminando a influência dos aniões por retenção dos catiões numa coluna de resina e fazendo a sua eluição com uma solução de ácido nítrico 5 N. Este método tem o inconveniente de requerer uma grande quantidade de ácido para fazer a eluição dos catiões retidos na coluna o que obriga a evaporação posterior a fim de eliminar o excesso de ácido. Além

disso, torna-se difícil remover totalmente os catiões que tenham uma afinidade elevada para a resina.

Neste trabalho, fez-se a eliminação das interferências dos aniões passando a água por uma coluna de resina aniônica forte, na forma de cloreto, sendo, deste modo, os aniões da água substituídos por cloreto. Este tem a vantagem de não interferir apreciavelmente nas determinações espectrofotométricas, conforme foi demonstrado por vários autores, e também por ser simples a preparação da solução de comparação, uma vez que os cloretos são, para a maioria dos metais, bastante solúveis.

Na coluna de resina fica ainda retida grande parte do silício, evitando as interferências ocasionadas por este elemento que, na forma de silicato, tem um comportamento idêntico ao dos sulfatos e fosfatos diminuindo a emissão de alguns catiões, principalmente a dos metais alcalino-terrosos [4].

\*  
\*   \*   \*

Os resultados experimentais que apresentamos neste trabalho referem-se à água da nascente de S. João de Deus, a mais importante do grupo de nascentes das Caldas de Monchique, estância termal que visitámos numa viagem de estudo organizada pelo Instituto de Climatologia e Hidrologia de Coimbra.

Aproveitando a nossa visita a esta estância, fizemos colheitas de amostras de águas para determinações, no laboratório, de radioatividade e pH tendo realizado, junto da nascente, as medidas da temperatura, alcalinidade, concentração iónica e condutibilidade eléctrica.

*Temperatura* — A temperatura da água era 31,7° C, sendo a temperatura do ar junto da nascente 23,5° C.

*Alcalinidade* — Para viragem do alaranjado de metilo foram necessários 2,76 miliequivalentes grama de ácido por litro de água, e para a viragem da fenolftaleína foram necessários 0,44 miliequivalentes grama de ácido por litro. Estes resultados dão 0,88 miliequivalentes grama de carbonato e 1,88 miliequivalentes grama de bicarbonato por litro de água.

*Concentração iónica total* — Passou-se um volume determinado de água por uma coluna de resina aniônica Zerolit FF, na forma de hidróxido, e o hidróxido libertado foi titulado com ácido clorídrico. Encontrámos 4,75 miliequivalentes grama de aniões por litro.

*Condutibilidade eléctrica* — A medida da condutibilidade eléctrica fez-se com uma ponte Leeds and Northrup modelo 4 866. O aparelho tem compensação de temperatura o que nos permite fazer leituras de condutibilidade a 25° C. O valor encontrado para a água foi  $4,35.10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

*Determinação do radão na água e gases da nascente* — A água para as determinações de radioactividade foi colhida em borbulhadores próprios. As medidas de radioactividade realizaram-se num emanómetro de Becker, seguindo a técnica descrita por E. F. Pinto Basto e A. Viana de Lemos [5]. O valor encontrado para a radioactividade de duas amostras de água foi  $0,80 \pm 0,05 \text{ m}\mu\text{C}$  por litro.

Os gases foram trazidos para o laboratório em vasos apropriados e a sua radioactividade medida no mesmo emanómetro usado nas determinações da radioactividade da água. O valor encontrado foi  $3,69 \pm \pm 0,29 \text{ m}\mu\text{C}$  por 1 000 cc.

O coeficiente de distribuição da emanção de rádio entre a água e o ar, à temperatura de 31,7° C, é 0,19 [6]. O valor obtido para este coeficiente das medidas de radioactividade é 0,22 o que indica que a emanção está em equilíbrio entre a água e os gases.

*pH* — Como não nos foi possível fazer a determinação desta grandeza junto à nascente, a determinação foi feita no laboratório numa amostra de água colhida para este fim num frasco de politeno e conservado bem rolhado. A medida realizou-se com um eléctrodo de vidro, usando potenciómetro Beckman modelo G. O valor encontrado, para a temperatura de 25° C, foi 9,50.

*Análise qualitativa* — A água destinada às determinações analíticas foi colhida em garrações de politeno e, mesmo no laboratório, foi sempre mantida em frascos deste material pois há o perigo de contaminação no caso da água ser conservada em recipientes de vidro mole; em particular, no caso presente, o pH elevado facilitaria o ataque do vidro [7].

A análise qualitativa foi feita por espectrografia de arco do resíduo da água.

A água foi evaporada numa cápsula de platina, mantida dentro duma câmara de vidro Pyrex, conforme indica a Fig. 1. O aquecimento foi feito por meio dum fogão eléctrico e com uma placa de raios infravermelhos, colocada na parte superior da câmara com o objectivo de evitar a condensação do vapor. Removia-se este do interior da câmara por meio dum pequeno compressor, sendo o ar filtrado através duma coluna de algodão antes de introduzido na câmara. Com este dispositivo evita-se a contaminação por poeiras, que pode levar a erros importantes quando a evaporação se faça sem precauções.

O peso do resíduo dum litro de água, seco a  $180^{\circ}\text{C}$ ., é 315,3 mg. Fizemos dois espectrogramas, um na região ultravioleta (2.200-4.000 Å) com espectrógrafo Hilger E 316, usando chapas «Ilford Ordinary Plates», e outro na região visível (3.900-6.200 Å) por meio dum

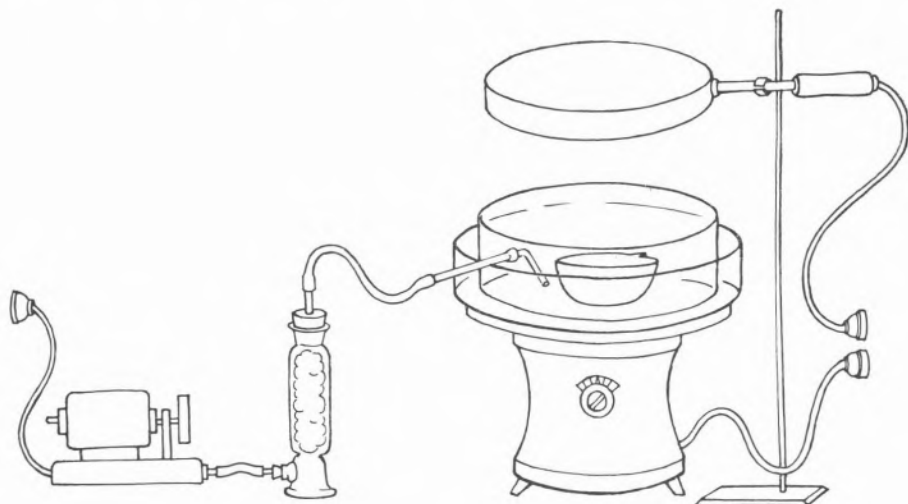


FIG. 1

espectrógrafo Hilger D 187, utilizando chapas Gevaert «Gevapan 33». A intensidade da corrente foi 7 A e a tensão 180 V, com um tempo de exposição de 20 segundos.

A Fig. 2 mostra o espectro do resíduo da água comparado com o espectro de um pó preparado nos laboratórios da General Electric Co. e fornecido pela firma Johnson Matthey & Co., de Londres, e designado por R. U. Este pó tem uma base constituída por óxidos de zinco e cálcio a que foram incorporadas pequenas quantidades de quarenta e oito elementos de modo que, por excitação num arco eléctrico, aparecem somente as riscas mais persistentes de cada um destes elementos.

Verificámos a presença dos seguintes elementos na água: alumínio, arsénio, bário, berílio, boro, cálcio, cobre, estanho, estrôncio, ferro, gálio, lítio, magnésio, manganésio, molibdénio, potássio, prata, silício, sódio, tálio, titânio, vanádio e zinco. Os comprimentos de onda das riscas por que foram identificados estes elementos estão indicados no QUADRO I.

O sódio é o elemento predominante e, pela intensidade e número das suas riscas, verifica-se que se encontra em percentagem incomparavelmente superior à dos demais catiões. Alguns elementos presentes

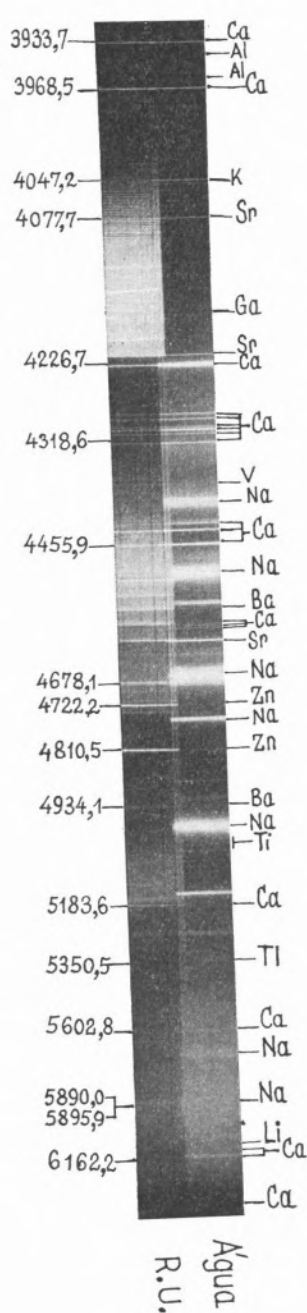


FIG. 2-a

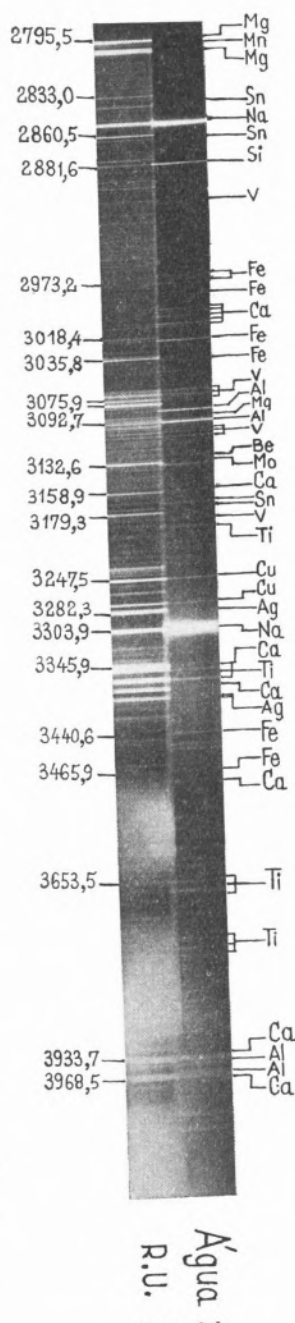


FIG. 2-b

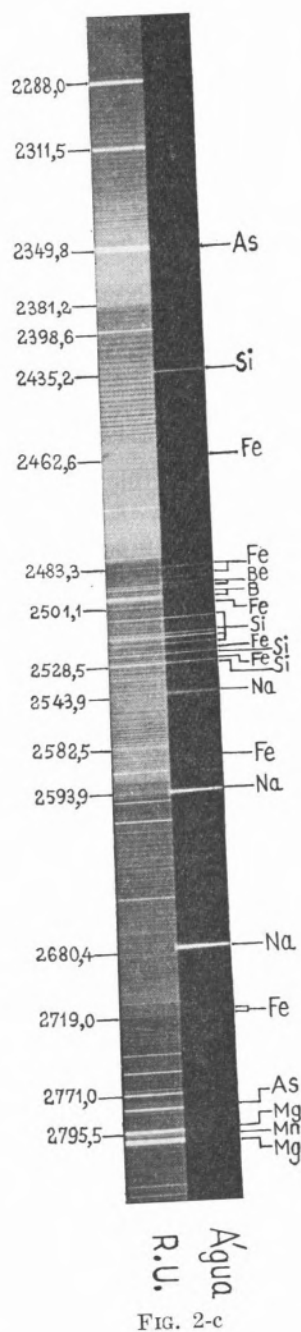


FIG. 2-c

FIG. 2

QUADRO I

Ag ... ..	3382,89 3280,68	Cu ... ..	3273,97 3247,55	Si ... ..	2881,58 2528,52 2524,12
Al ... ..	3961,84 3944,03 3092,72 3082,16	Fe ... ..	3465,87 3440,61 3037,39 3021,03 20,65		2519,21 2516,12 2514,33 2506,90 2435,16
As ... ..	2349,84		2994,44	Sn ... ..	3175,02 2863,33 2839,99
B ... ..	2497,73 2496,78		2973,24 2966,90 2719,03 2714,42		
Ba ... ..	4934,09 4554,04		2585,88 2488,15 2483,28 2462,65	Sr ... ..	4607,33 4215,52 4077,71
Be ... ..	3120,42 2494,73			Ti ... ..	3761,33 3759,30 3752,87 3741,07 3729,81 3685,19 3653,50 3642,68 3635,47 3354,61 3349,41 3183,98
Ca ... ..	6462,57 6439,06 5602,84 5188,84 4878,17 4685,2 4585,84 4581,45 4526,89 4455,88 4434,96 4425,44 4318,65 4307,74 4302,53 4298,99 4289,36 4283,00 4226,73 3968,47 3933,67 3468,48 3361,91 3350,19 3158,87 3009,21 3006,85 3000,87 2997,31 2994,95	Ga ... ..	4172,05		
		K ... ..	4047,22 4044,16		
		Li ... ..	6103,64		
		Mg ... ..	5183,62 5172,70 2802,70 2795,53		
		Mn ... ..	4034,49 4033,07 4030,76 2798,27	Tl ... ..	5350,46
		Mo ... ..	3132,59	V ... ..	4408,51 4379,24 3185,40 3183,98 3110,71 3102,30 3066,38 3060,46 2908,82
		Na ... ..	5895,93 89,97 5688,3 82,8 4983,2 79,0 4752,0 48,1 4669 65 4393 3302,94 02,34 2853,0 52,8 2680,4 80,3 2593,9 93,8 2543,9 43,8	Zn ... ..	4810,53



no resíduo foram caracterizados por algumas das suas riscas mais sensíveis e mesmo estas apresentam uma intensidade fraca. É o caso da prata, arsénio, berílio, estanho, gálio, manganésio, molibdénio, tálio e vanádio.

*Análise espectrográfica de chama* — A água para análise espectrofotométrica de chama foi passada através duma coluna de Zero-lit FF, na forma de cloreto. Esta é uma resina de polistireno cujos grupos funcionais são grupos de amónio quaternário e cujo grau de reticulação é de 0,03 a 0,05. Antes de ser transformada na forma definitiva de cloreto, a resina foi tratada com ácido clorídrico 2N e com hidróxido de sódio de igual concentração com o fim de eliminar impurezas que acompanham normalmente estes materiais trocadores. Depois de passar pela coluna, a água, em contacto com o anidrido carbónico da atmosfera, tem um pH 6,50.

Desta maneira, o silício é quase totalmente removido da solução, como seria de esperar, e, no espectro do resíduo da água depois de passar pela resina, aparece, bem visível, a sua risca mais persistente em 2.881,58 Å mas as riscas entre 2.435,16 e 2.528,52 Å aparecem fracamente visíveis.

O alumínio fica também em grande parte retido na coluna de resina passando a sua concentração de 0,165 mg/l para 11 µg/l. Pode parecer estranho que o alumínio possa ficar retido por uma resina aniónica. Porém, para o valor do pH da água, este catião deve encontrar-se na forma de hidróxido, mantido em solução em estado coloidal e, como o pH é elevado, a adsorção de hidroxiliões dá-lhe um comportamento de anião perante a resina.

Torna-se necessário acidular a água antes de passar pela resina, pois de contrário a composição é alterada no que respeita aos seus catiões.

Preparámos soluções padrões de cloretos dos catiões a determinar, partindo dos sais «pro analysi», secos na estufa a temperaturas convenientes e arrefecidos sobre pentóxido de fósforo. As soluções padrões de cálcio foram preparadas a partir do carbonato, dissolvendo-o, depois de seco a 200° C, na menor porção de ácido clorídrico diluído. As soluções de concentração mais baixa prepararam-se por diluição das mais concentradas, usando sempre, nas medidas de de volume, material com certificado da National Bureau of Standards dos Estados Unidos da América. Todas as soluções foram conservadas em frascos de políteno.

Nas medidas de intensidade de radiação usámos um espectrofotómetro Beckman modelo DU, equipado com o respectivo acessório de chama, e a excitação foi feita com chama de oxigénio-acetileno.



As medidas fizeram-se nos comprimentos de onda seguintes: sódio-589,3 m $\mu$ , potássio-766,5 m $\mu$ , lítio-670,8 m $\mu$ , cálcio-554 m $\mu$  e estrôncio 460,7 m $\mu$ .

As curvas de intensidade de emissão em função da concentração, para cada elemento estão representadas nas Figs. 3, 4 e 5.

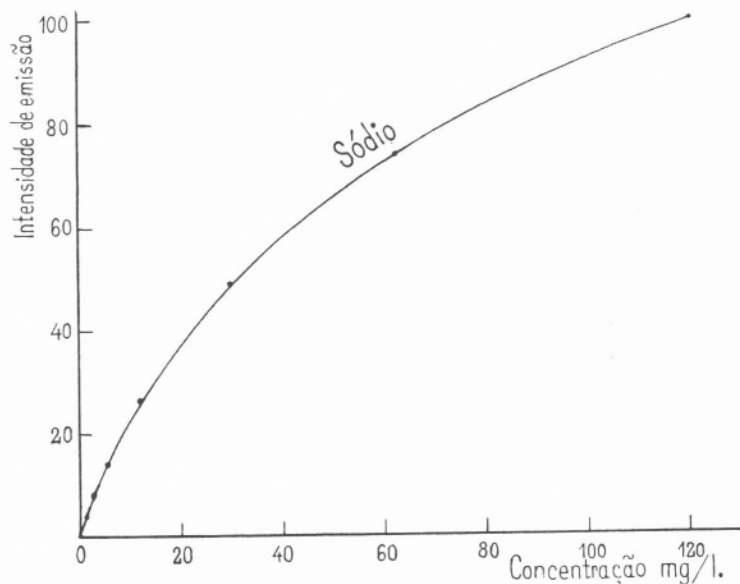


FIG. 3

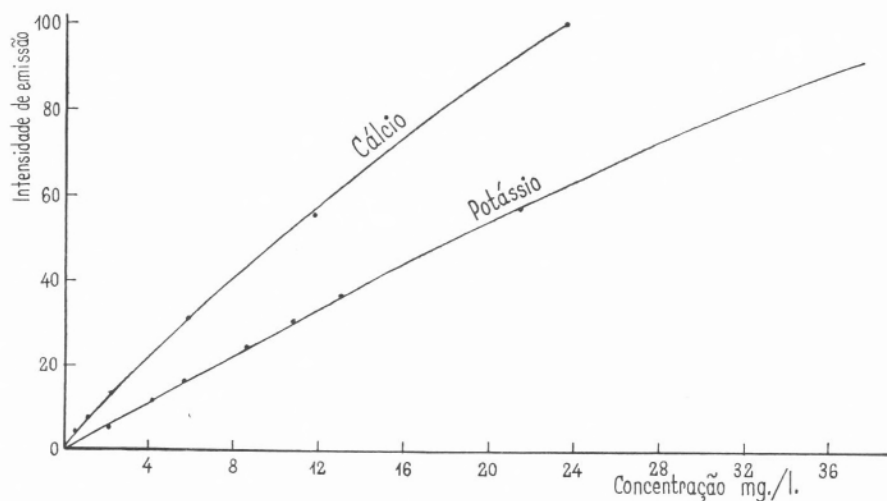


FIG. 4

Para cada comprimento de onda e, ao mesmo tempo que medimos a radiação emitida das soluções de cada um dos catiões, mediu-se a intensidade de radiação da água, da água depois de passada pela resina e da água depois de se terem eliminado os carbonatos e bicarbonatos.

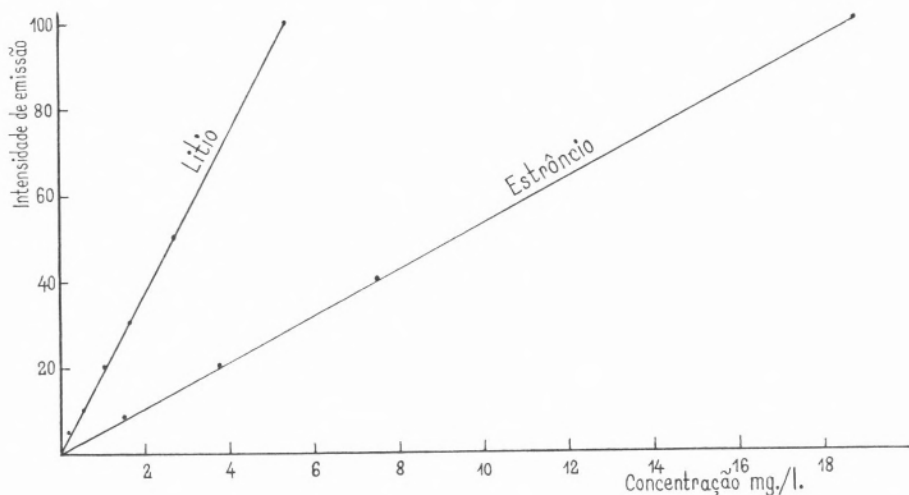


FIG. 5

Esta eliminação foi feita adicionando à água 2,76 miliequivalentes grama de ácido clorídrico por litro, que foi o valor encontrado para a alcalinidade total. O anidrido carbónico foi expulso por aquecimento, tendo-se refeito depois o volume inicial com água destilada. Os resultados obtidos encontram-se no QUADRO II.

QUADRO II

Catão	Água (mg/l)	Água com os aniões substituídos por cloreto (mg/l)	Água sem carbonatos e bicarbonatos (mg/l)
Sódio ... ..	106,5	106,5	107,0
Potássio ... ..	1,9	2,4	2,4
Lítio ... ..	0,036	0,035	0,032
Cálcio ... ..	1,10	1,25	1,35
Estrôncio ... ..	—	—	0,035

As medidas para o lítio e estrôncio foram feitas sobre amostras concentradas dez vezes.

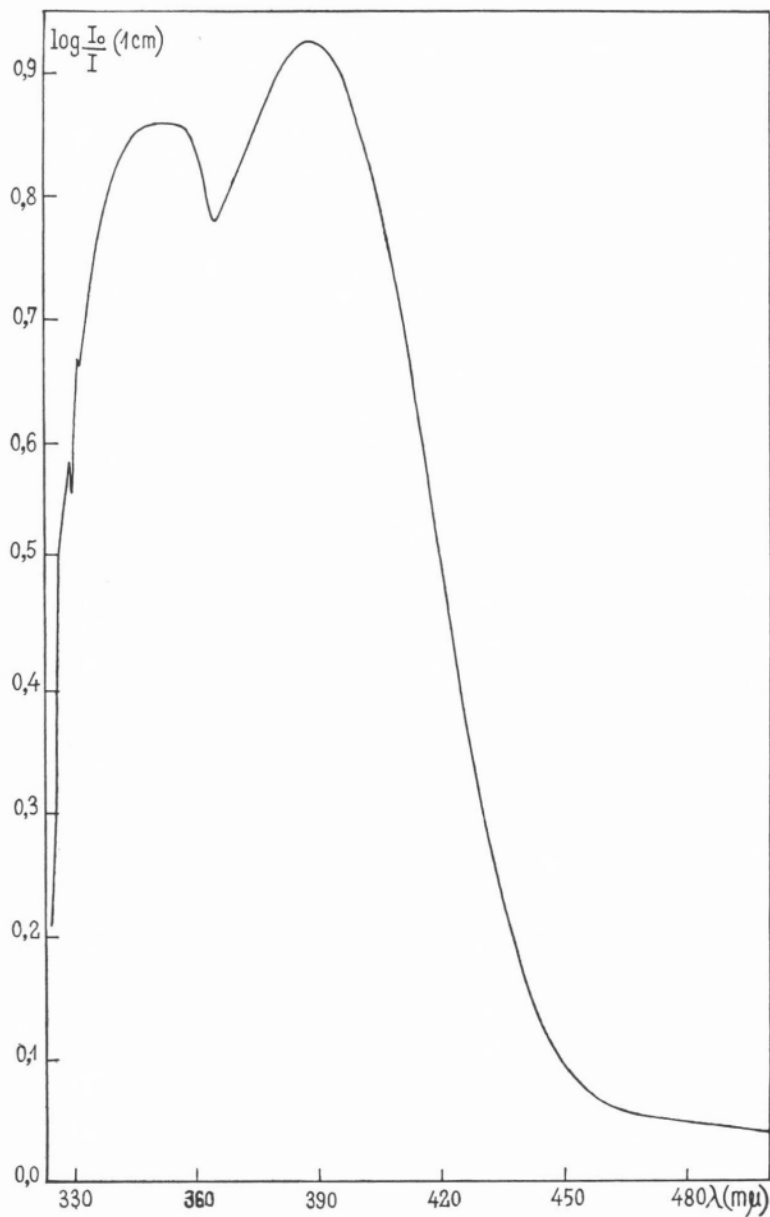


FIG. 6

De notar a repressão importante que os carbonatos e bicarbonatos exercem sobre o potássio e o cálcio e o erro que se cometeria se a determinação destes elementos fosse feita directamente na água, sem termos eliminado aquele anião.

Dos catiões não determinados por fotometria de chama, só o magnésio e o alumínio podem interferir apreciavelmente nas determinações, não só por aparecerem em quantidades apreciáveis como também por perturbarem grandemente a emissão dos metais alcalino-terrosos, como já foi verificado em trabalhos anteriores [8]. Analisámos estes dois elementos por fotocolorimetria.

O alumínio foi determinado por reacção com a 8-hidroxiquinoleína, extraindo o complexo com clorofórmio em, meio de pH cerca de 5 [9]. O padrão de alumínio foi preparado a partir do metal, dissolvendo-o

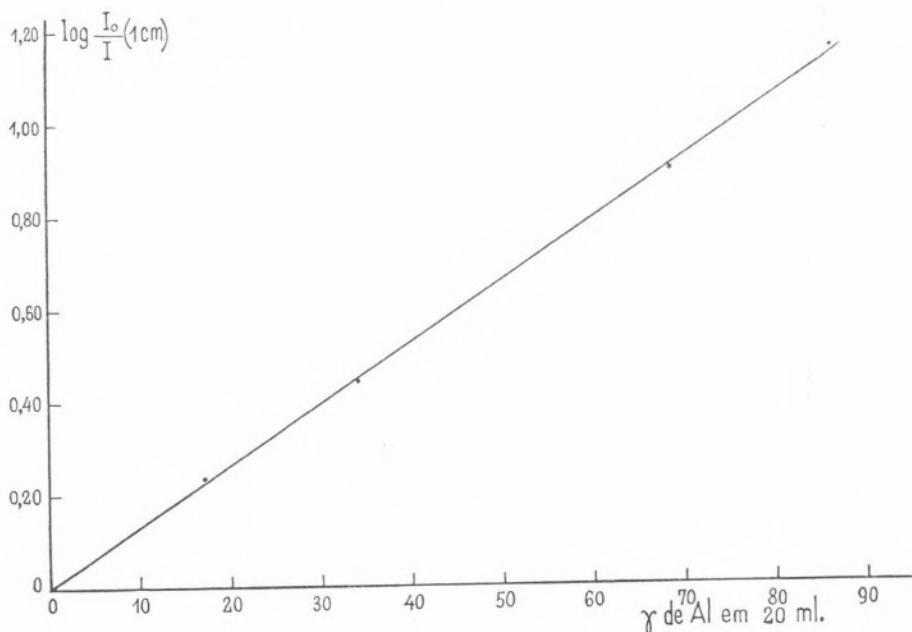


FIG. 7

em ácido clorídrico diluído. Como se vê na Fig. 6, a absorção máxima deste complexo está localizada em 387 m $\mu$ , sendo a lei de Beer seguida pelo menos até concentração de 90  $\gamma$ /20 ml. O resultado encontrado para o alumínio foi de 0,165 mg/1.

A determinação do magnésio fez-se com o amarelo de titânio, seguindo a técnica de H. A. Pieters, W. J. Hansen e J. J. Geurts [10],

apenas com uma pequena modificação no método descrito por estes autores a qual consistiu na adição duma quantidade de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) ligeiramente superior à calculada para complexar o alumínio presente. O EDTA tinha já sido

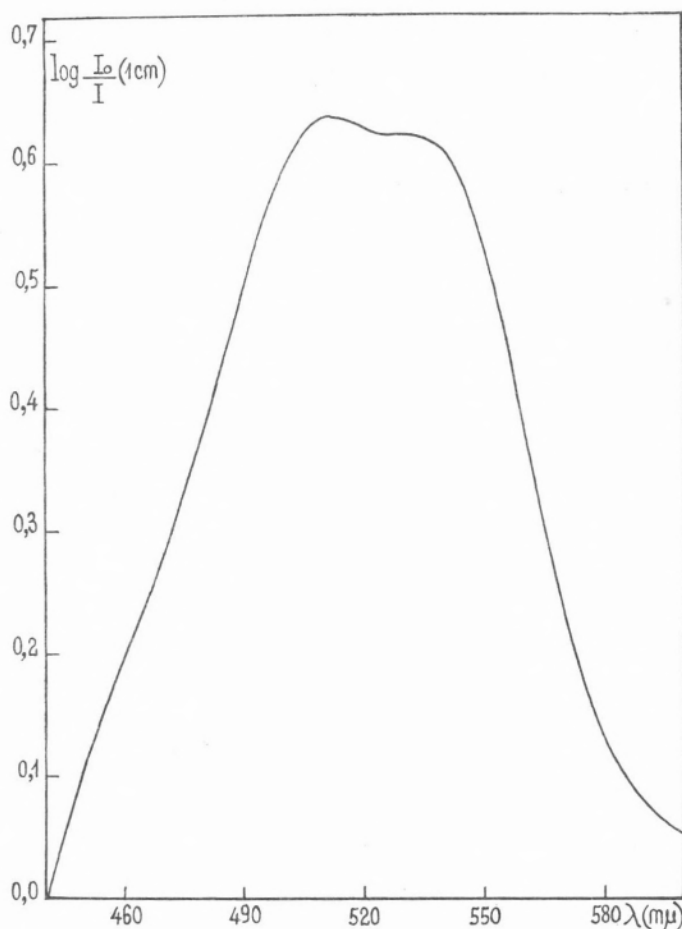


FIG. 8

utilizado por outros autores para eliminar a influência do alumínio na determinação do magnésio [11]. Às soluções padrões de magnésio foi adicionada uma quantidade de alumínio igual à existente na água. Como o sódio interfere, quando presente em concentrações elevadas, adicionámos, às soluções padrões, cloreto de sódio de modo a ter uma concentração igual à determinada na água.

Há uma discordância grande nos resultados obtidos para a reação do amarelo de titânio com o magnésio pelo que respeita à estabilidade da cor da laca, ao espectro de absorção e ao limite até onde a cor do composto satisfaz à lei de Beer. Os resultados são, por vezes, muito diferentes, conforme a firma fabricante do reagente e até mesmo em amostras diferentes do mesmo fabricante [12].

O amarelo de titânio que utilizámos é da casa Merck e o espectro de absorção duma solução com 1,105 mg de magnésio em 100 ml, comparado com um branco sujeito aos mesmos tratamentos da solução padrão, está representado na Fig. 8. O máximo de absorção ocorre em 510 m $\mu$  e a lei de Beer é seguida, pelo menos, até à concentração de 1,6 mg/100 ml (Fig. 9).

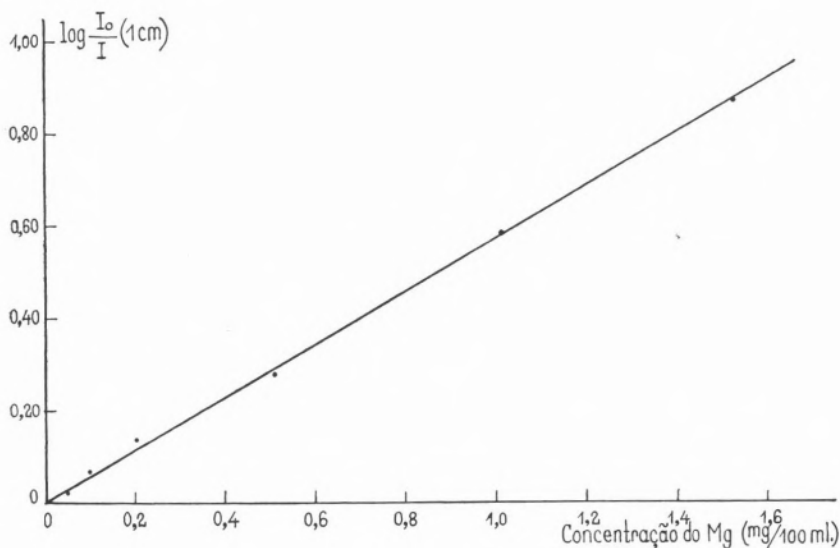


FIG. 9

O resultado encontrado para a concentração do magnésio foi 0,037 mg/l, o que é um valor bastante mais baixo do que o apresentado em análises anteriores da mesma água [13, 14].

Preparámos então uma solução de composição igual à determinada para a água e comparámos a sua intensidade de emissão com a água, nos comprimentos de onda mencionados atrás. Foi assim possível

determinar, mais rigorosamente, as concentrações dos elementos analisados. Os resultados são dados no QUADRO III.

QUADRO III

Catião	Concentração (mg/l)
Sódio .. ...	108,1
Potássio ...	2,29
Lítio ...	0,026
Cálcio ...	1,17
Estrôncio ...	0,035

## RESUMO

Fizemos a análise qualitativa da água da nascente de S. João de Deus das Caldas de Monchique por espectrografia de emissão do respectivo resíduo.

A determinação quantitativa do sódio, potássio, lítio, cálcio e estrôncio foi feita por espectrofotometria de chama. As interferências dos aniões foram evitadas, transformando os aniões da água em cloreto, por meio duma resina trocadora de iões. O alumínio e o magnésio, elementos que podem perturbar as determinações espectrofotométricas de chama de alguns daqueles elementos, foram analisados por colorimetria.

Realizámos ainda medidas de temperatura, alcalinidade, condutibilidade eléctrica, radioactividade e pH.

## R É S U M É

Dans ce travail l'auteur a fait l'analyse qualitative de l'eau minérale de «Caldas de Monchique» — source de S. João — par la méthode de spectrographie d'émission.

La détermination du sodium, potassium, lithium, calcium et strontium, a été effectué au moyen de la photometrie de flame.

Afin d'éviter l'influence des anions de l'eau, ceux-ci ont été remplacés par des ions chlorure, grâce à un échangeur d'ions.

Les erreurs dues aux cations étrangers ont été éliminés en examinant le rapport existant entre les intensités d'irradiation émises par l'eau à analyser et celles obtenues avec une solution de composition analogue.



## SUMMARY

Qualitative analysis of the mineral water of S. João «Caldas de Monchique» was carried out by emission spectrographic analysis.

Sodium, potassium, lithium, calcium and strontium were determined by flame photometry.

Interfering effects of the anions were removed by converting the anions of the water into chloride-ion. This was achieved by passage of the water through an anion-exchanger in chloride form.

Interferences due to the cations have been obviated by comparison of the water with a solution of identical composition.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] DEAN, J. A., *Flame Photometry*, McGraw-Hill Book Co. Inc., cap. 7 (1960).
- [2] WEST, P. W., FOLSE P. e MONTGOMERY, D., *Anal. Chem.*, **22**, 667 (1950).
- [3] HEMINGWAY, R. G., *Analyst*, **81**, 164 (1956).
- [4] DEAN, J. A., *loc. cit.*, pág. 208.
- [5] PINTO BASTO, E. F., e VIANA DE LEMOS, A., *Publicações do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade de Coimbra*, **3**, 1 (1936).
- [6] GESLIN, M. e CHAHNAZAROFF, D., *Anales Guébhard- Severin*, **9**, 312 (1933).
- [7] YOE, J. H. e KOCH JR., H. J., *Trace Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, pág. 649.
- [8] MOSHER, R. E., BIRD, E. J. e BOYLE, A. J., *Anal. Chem.*, **22**, 715 (1950).
- [9] SANDELL, E. B., *Colorimetric Metal Analysis*, Interscience Publishers Inc., 1959, pág. 231.
- [10] PIETERS, H. A. J., HANSEN, W. J. e GEURTS, J. J., *Anal. Chim. Acta*, **2**, 241 (1948).
- [11] NODDACK, W., ECKERT, G. e RIEDEL, K., *Z. anal. Chem.*, **147**, 417 (1955).
- [12] SANDELL, E. B., *op. cit.*, pág. 591.
- [13] LEPIERRE, C., *Estudo físico, químico bacteriológico e de radioactividade, das águas de Monchique*, Lisboa, 1928.
- [14] HERCULANO DE CARVALHO, A., *Estudos Analíticos de Águas Termais*, edição da Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1955, pág. 45.

