

Análise de cálcio, potássio e sódio em águas naturais: sistema potenciométrico de multisensores.

Jessica Sibila Guardezi

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.*

Orientado por
Luís Avelino Guimarães Dias
Juliana Bortoli Rodrigues Mees

Bragança
2018



**Análise de cálcio, potássio e sódio em águas naturais: sistema
potenciométrico de multisensores.**

Jessica Sibila Guardezi

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para
obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental*

Orientado por
Luís Avelino Guimarães Dias
Juliana Bortoli Rodrigues Mees

Bragança
2018

Aos meus pais Luis e Sirlei, aos meus irmãos Jeferson e Jean (in memória), e a minha avó Sibila Brunilda Rohde Heiss (in memoria).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as bênçãos e proteções no decorrer de minha trajetória pessoal e acadêmica.

Agradeço aos meus Pais, Luis Fernando Guardezi e Sirlei Heiss Guardezi, pela vida e educação que me proporcionam, ao meu grande amigo e irmão Jeferson Fernando Guardezi, e ao meu namorado Dionizio Roman, aos quatro, agradeço por toda confiança, dedicação, atenção, conselhos, paciência, parceria e esforços para que este sonho fosse realizado, sem vocês nada disso seria possível.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís A. G. Días, por todas as orientações, apoio e compartilhamento de conhecimento ao longo do desenvolvimento desta dissertação, e também a minha Coorientadora Prof^a. Dra. Juliana. B. R. Mees, pelas orientações mesmo que virtualmente, por toda a paciência, conselhos e principalmente pela amizade.

Ao Engenheiro David Cabral pelo apoio técnico nas análises das águas por espectrofotometria de absorção atômica e emissão por chama.

À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, a todo o corpo docente de ambas as instituições, por todo apoio educacional, material e financeiro para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Agradeço a minha tia Marlene Heiss, por sempre dedicar seu tempo para conversar, incentivar e me apoiar em todos os momentos de minha vida.

Agradeço também minha cunhada Fernanda Zapater Pierre e aos meus amigos (as) Luiz Henrique Viola, Karina Filipin, Sabrina Schrader, Bianca Peron, Gabriela Glesse, Amanda Flores, Ana Adamante, Kahe Binda, Tiago Goulart e Bruna Capra, por sempre estarem presente, me ajudando, aconselhando e ouvindo, nos momentos bons e/ou ruins.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os meus familiares e amigos, por estarem me acompanhando nessa trajetória que só está começando, aos meus novos amigos, em especial, Paulo, Alison, Fabiane, Matheus e Anmoran, agradeço por toda confiança, parceria e cuidado em Bragança, e aos meus amigos antigos, obrigada por todas as chamadas de vídeo e por aguentarem a saudade.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá).

RESUMO

Os metais como cálcio, potássio e sódio, contribuem significativamente para a qualidade das águas e manutenção dos meios abióticos. As concentrações desses íons em águas podem ser atribuídas devido ao acontecimento de lixiviação destes e outros elementos no solo, bem como de atividades antrópicas (resíduos industriais e/ou agrícolas). A diferença nas concentrações dadas por cada um dos processos, está relacionada com o quantitativo do impacto e a duração.

Os íons cálcio, potássio e sódio devem estar presentes em água em concentrações ideais para suprir as necessidades do ser humano, porém águas contendo elevadas concentrações desses e outros metais podem causar danos à saúde humana. O cálcio bem como outros elementos são importantes para a manutenção da saúde humana, entretanto, a ingestão não controlada desses compostos podem afetar a saúde humana. Após o cálcio e fósforo, o potássio é o elemento encontrado em maiores concentrações no corpo humano, estando presente nos tecidos e órgãos, porém, se em altas concentrações pode causar problemas/falhas nos rins. DeZuane (1997) refere que o efeito do potássio em águas potáveis é insignificante para chegar a causar problemas na saúde humana. Já o sódio é considerado um elemento que deve ser controlado pois o consumo de elevadas quantidades pode desencadear falhas renais, circulatórias e problemas cardíacos.

Os ambientes aquáticos são altamente heterogêneos e dinâmicos e, por isso, o desenvolvimento de ferramentas analíticas para a monitorização *in-situ* de ecossistemas aquáticos é importante para substituir as análises laboratoriais tradicionais baseadas em amostragens periódicas. Neste âmbito, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação de um sistema potenciométrico de multi-sensores, construído em laboratório, na análise simultânea de 3 íons metálicos (cálcio, potássio e sódio) em amostras de água naturais de diferentes origens (águas de rio, mar e potável da rede pública e comerciais). Para validar os resultados do sistema potenciométrico, as águas naturais foram também analisadas por técnicas analíticas de referência, a espectrofotometria de absorção atômica e de emissão atômica.

ABSTRACT

Metals such as calcium, potassium and sodium contribute significantly to water quality and maintenance of abiotic environment. The concentrations of these ions in waters is due to the leaching event of these and other elements in the soil, as well as of anthropic activities (industrial and/or agricultural waste). The difference in the concentrations given by each of the processes, is related to their quantitative impact and duration.

Calcium, potassium and sodium ions should be present in water at concentrations that are optimal to meet human needs, but water containing high concentrations of these and other metals can cause harm to human health. Calcium, as well as other elements, is important for the maintenance of human health, however, uncontrolled ingestion of these compounds can affect human health. After calcium and phosphorus, potassium is the element found in higher concentrations in the human body, being present in tissues and organs, but if in high concentrations it can cause and/or make kidney problems/failures. DeZuane (1997) states that the effect of potassium on drinking water is insignificant to cause problems in human health. Sodium is considered an element that must be controlled since if consumed in high concentrations because can lead to renal failure, circulatory and heart problems.

Aquatic environments are highly heterogeneous and dynamic, thus, the development of analytical tools for on-site monitoring of aquatic ecosystems is important to replace traditional laboratory analyses based on periodic sampling. In this context, the main objective of this work is to study the application of a potentiometric system of multi-sensors, built in the laboratory, in the simultaneous analysis of 3 metal ions (calcium, potassium and sodium) in natural water samples from different sources (river, sea and drinking water from the public and commercial network). In order to validate the potentiometric system results, the natural waters were also analysed by reference analytical techniques, as atomic absorption and flame emission spectrophotometry.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
Lista de Siglas e Abreviaturas	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
PREÂMBULO	ix
CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA	ix
OBJETIVOS.....	ix
ESTRUTURA DO TRABALHO	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ÁGUA.....	1
1.1 COMPOSIÇÃO TÍPICA	2
1.2 CÁLCIO, SÓDIO E POTÁSSIO PRESENTES EM ÁGUAS.....	3
1.2.1 Cálcio	5
1.2.2 Sódio	6
1.2.3 Potássio	6
1.3 IMPORTÂNCIA DOS IÕES	7
1.3.1 Saúde Humana.....	7
1.3.2 Aplicação na agricultura (Solo e Plantas).....	8
1.4 METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE IÕES EM ÁGUAS	8
1.4.1 Cromatografia iônica.....	9
1.4.2 Espectrofotometria de absorção atômica e emissão atômica	10
1.4.3 Problemas analíticos do método espectrofotométrico.....	15
1.4.4 Potenciometria	16
1.4.5 Elérodos seletivos a iões.....	18
1.5 ANÁLISE DE ÁGUAS	18
1.5.1 Estudo do desempenho analítico dos elérodos.....	20
1.5.2 Calibração pelo método da adição de padrão	21
1.5.3 Titulação volumétrica.....	23
2 MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1 REAGENTES	25
2.2 SOLUÇÕES PADRÃO DOS IÕES Ca ²⁺ , K ⁺ e Na ⁺	25
2.2.1 Soluções para análise	25

2.3	SISTEMA POTENCIOMÉTRICO DE MULTISENORES	26
2.3.1	Construção do sistema Potenciométrico	26
2.3.2	Membranas poliméricas	27
2.4	SISTEMA MULTI-SENSORES	28
2.4.1	Equipamento	28
2.4.2	Influência do pH no sistema potenciométrico	29
2.4.3	Calibração Individual	30
2.5	ANÁLISE SIMULTÂNEA DE 3 IÕES	31
2.5.1	Calibração por adição de padrão.....	31
2.6	ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO/EMIÇÃO ATOMICA	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1	ENSAIOS DE TESTE DO SISTEMA POTENCIOMÉTRICO MULTISENORES	34
3.2	DESEMPENHO ANALÍTICO DOS ELÉTODOS.....	35
3.3	ANÁLISE DE ÁGUAS NATURAIS COM POTENCIOMETRIA.....	41
3.4	ANÁLISE DE ÁGUAS NATURAIS COM ESPECTROFOTOMETRIA.....	46
4	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS.....	50

Lista de Siglas e Abreviaturas

a - Coeficiente

C- Concentração

Ca²⁺ - Ião de Cálcio

E - Potencial expresso em mV

E_{cel} - Diferença de Potencial

E_{ind} - Potencial do eletrodo indicador

E_j - Potencial do eletrólito de ponte

E_{ref} - Potencial do eletrodo de referência

ESI - Eletrodos seletivos a iões

K⁺ - Ião de Potássio

KTpCLPB - Referente de iões negativos

LD - Limite de detecção

LL - Limite de Linearidade

LQ - Limite de quantificação

Mg²⁺ - Ião de Magnésio

Na⁺ - Ião de Sódio

NPOE - Plastificante

pH - Potencial Hidrogeniônico

ppm - parte por milhão

PVC - Policloreto de vinila (abreviatura do inglês, polyvinyl chloride)

S - declive do eletrodo

Lista de Figuras

Figura 1 - Distribuição de água no Planeta (Adaptado de Brito et al. 2007)...	1
Figura 2 - Ciclo hidrológico. Fonte: Adaptado de OpenLearn, 2016.....	2
Figura 3 - Esquema Cromatografia iónica.....	9
Figura 4 - Esquema espectrofotometria	11
Figura 5 - Medição potenciométrica através de um eléctrodo indicador de membrana líquida e um eléctrodo de referência Ag/AgCl (com dupla junção) que corresponde à configuração de uma pilha galvânica	16
Figura 6 - Curva de calibração típica de uma análise potenciométrica	21
Figura 7 - Montagem para titulações potenciométricas.....	26
Figura 8 - Sistema potenciométrico de multisensores construído para este trabalho.....	27
Figura 9 - Montagem para análise com o sistema de multi-sensores	29
Figura 10 - Variação do potencial dos eléctrodos do sistema potenciométrico de multisensores com o pH.....	35
Figura 11 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de Ca^{2+} para os eléctrodos seletivos a H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+}	36
Figura 12 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de Na^+ para os eléctrodos seletivos a H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .	38
Figura 13 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de K^+ para os eléctrodos de pH e selectivos a Na^+ , K^+ e Ca^{2+}	40
Figura 14 - Incremento do sinal dos eléctrodos com membranas seletivas a K^+ por adição das soluções padrão à solução de referência	42
Figura 15 - Calibração dos eléctrodos com membranas seletivas a K^+ por adição das soluções padrão à solução de referência.	43
Figura 16 - Incremento do sinal dos eléctrodos com membranas seletivas a K^+ por adição das soluções padrão à amostra de água do rio Fervença.....	44

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação de limites estabelecidos para os parâmetros em estudo pela União Europeia, Inglaterra, Irlanda. Adaptado de Gray, 1994.....	4
Tabela 2 - Padrões de Qualidade de água Brasil e Portugal. Adaptado Brasil, 2006 & Portugal 2017	4
Tabela 3 - Composição da água do mar, nas condições Salinidade: 35.000 psu (unidade baseada na condutividade) 25°C e 1 atm. Adaptado Libes, 2009.....	5
Tabela 4 - Limites de detecção representativa por espectrometria de absorção atômica e por emissão de chama, Christian (1986).....	12
Tabela 5 - Composição, velocidade e temperatura para diversas chamas usadas em Absorção Atômica Fonte: Adaptado Silva Jr et al (2011).	12
Tabela 6 - Características para determinação dos iões por absorção Atômica (Adaptado Williams, 1996).....	13
Tabela 7 - Parâmetros espectrais para determinação dos iões por absorção e emissão atômica (Adaptado Williams, 1996).	13
Tabela 8 - Recomendações para determinação dos iões em água do mar e águas naturais (Adaptado Williams, 1996).....	14
Tabela 9 - Reagentes utilizados para realização deste trabalho	25
Tabela 10 - Composição das membranas utilizadas.....	28
Tabela 11 - Diluições preparadas para as calibrações individuais por adição de cada ião.	30
Tabela 12 - Incrementos utilizados nas calibrações individuais	31
Tabela 13 Composição das soluções padrão para a calibração por adição de padrão.....	32
Tabela 14 - Calibração do sistema de multisensores por adição de multi-padrões de Ca^{2+}	37
Tabela 15 - Calibração do sistema de multisensores por adição de multi-padrões de Na^{+}	39
Tabela 16 - Parâmetros da calibração do sistema de multi-sensores por adição de multi-padrões de K^{+}	41
Tabela 17 - Resultados das análises potenciométricas em águas naturais apresentadas neste trabalho.....	45

Tabela 18 - Resultados das análises espectrofotometrias em águas naturais apresentadas neste trabalho.....	47
--	----

PREÂMBULO

CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

Os ambientes aquáticos são altamente heterogêneos e dinâmicos e, por isso, o desenvolvimento de ferramentas analíticas para a monitorização *in-situ* de ecossistemas aquáticos é importante para substituir as análises laboratoriais tradicionais baseadas em amostragens periódicas. Neste âmbito, pretende-se estudar a aplicação de um sistema potenciométrico de multisensores na análise simultânea de 3 iões metálicos (cálcio, potássio e sódio) em amostras de água naturais de diferentes origens (águas de rio, mar e potável da rede pública e comerciais). Estes metais contribuem significativamente para a qualidade das águas e manutenção dos meios bióticos.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a viabilidade e eficiência do uso de um sistema potenciométrico de multisensores, construído no laboratório, para determinação *in-situ* dos iões cálcio, potássio e sódio em águas naturais de diversas origens, comparando a confiabilidade dos resultados com o uso de metodologias de referência, espectrofotometria de absorção atômica e emissão por chama.

Para atingir estes objetivos, o estudo envolveu os seguintes objetivos específicos:

- Construção do sistema potenciométrico de multisensores usando um corpo de acrílico e com suportes condutores elétricos de resina epoxílica e grafite para colocação das membranas poliméricas seletivas a iões;
- Estudo do desempenho dos elétrodos do sistema potenciométrico por meio de soluções individuais dos iões a estudar;

- Verificação do desempenho dos elétrodos em estudo na análise quantitativa usando o método de calibração por adição de padrão em solução de referência;
- Avaliar a possibilidade da sua aplicação em análise de águas naturais.

ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está dividido em 4 capítulos, o qual se inicia com o capítulo de Introdução, elaborado a partir de revisão bibliográfica, apresentando o interesse do tema, incidindo nos possíveis impactos na saúde humana e no ambiente, introduzindo os métodos de análise mais comuns e o esclarecimento da metodologia analítica objeto de estudo neste trabalho.

No segundo capítulo é feita a abordagem da metodologia utilizada, apresentando a descrição da amostragem, informações acerca da construção do sistema potenciométrico de multisensores, equipamentos utilizados, procedimentos experimentais utilizados na preparação e análise das soluções.

No terceiro capítulo, Resultados e Discussão, faz-se a apresentação, tratamento e discussão dos dados analíticos obtidos com a aplicação do sistema potenciométrico de multisensores construído e dos resultados obtidos através da espectrofotometria de absorção atômica e de emissão por chama.

No quarto capítulo apresentam-se as conclusões gerais, estabelecendo-se relação com os objetivos propostos no trabalho. Por último apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÁGUA

A água é o recurso mais necessário (Cunha *et al.*, 2009), finito, essencial para os seres humanos, agricultura e indústria (WHO, 1996) e que está no centro do desenvolvimento sustentável (Unesco, 2015).

A distribuição da água no planeta, bem como as reações físicas e químicas que ocorrem com outras substâncias, é estudada a partir da hidrologia (Funasa, 2014), sendo que na distribuição natural tem-se 97,5% de água salgada e 2,5% de água doce. A água doce está distribuída pelos rios, lagos, águas subterrâneas, solo, pântanos, geadas e nas geleiras/neves, como pode ser observado na Figura 1. A água potável, é uma água de qualidade adequada para consumo humano (ISO, 1994), com confiabilidade para o abastecimento onde o usuário necessitar realizar seu uso (Unesco 2015).

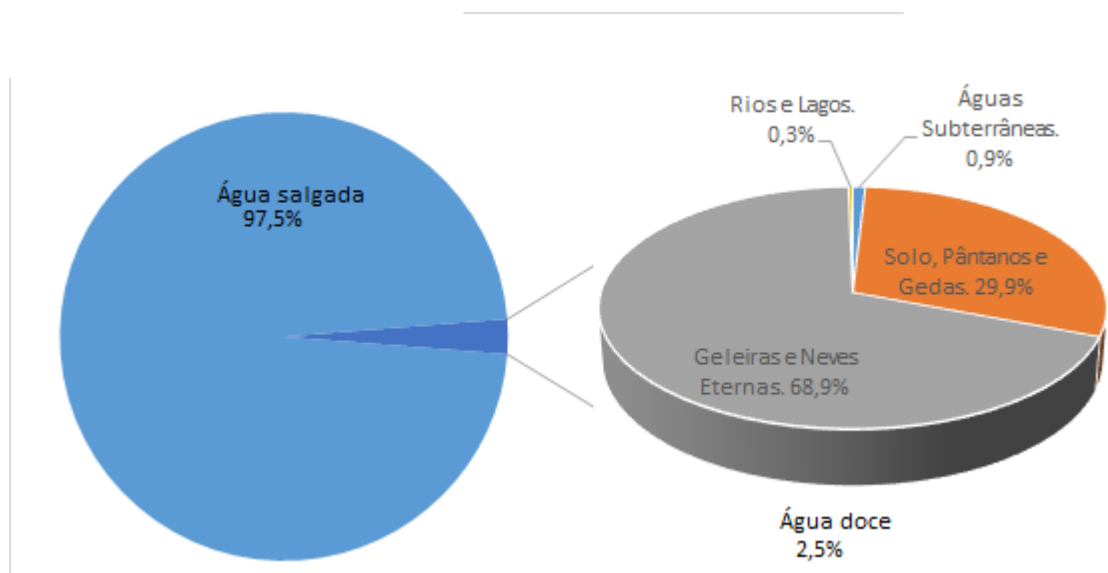


Figura 1 - Distribuição de água no Planeta (Adaptado de Brito *et al.* 2007).

Entende-se como ciclo hidrológico, a água em constante circulação, o fluxo de água associado à água de rios, lagos, mares e superfície do solo que se evapora para atmosfera, onde depois ocorre a sua condensação com posterior precipitação, e que depois de atingir o solo, ocorre infiltração ou escoamento superficial (MMA, 2005). A parte da água que se infiltra no solo, abastece os aquíferos, enquanto a outra parte, escoar para rios, lagos e mares (ANA, 2012). A Figura 2 apresenta um esquema dos processos do ciclo hidrológico.

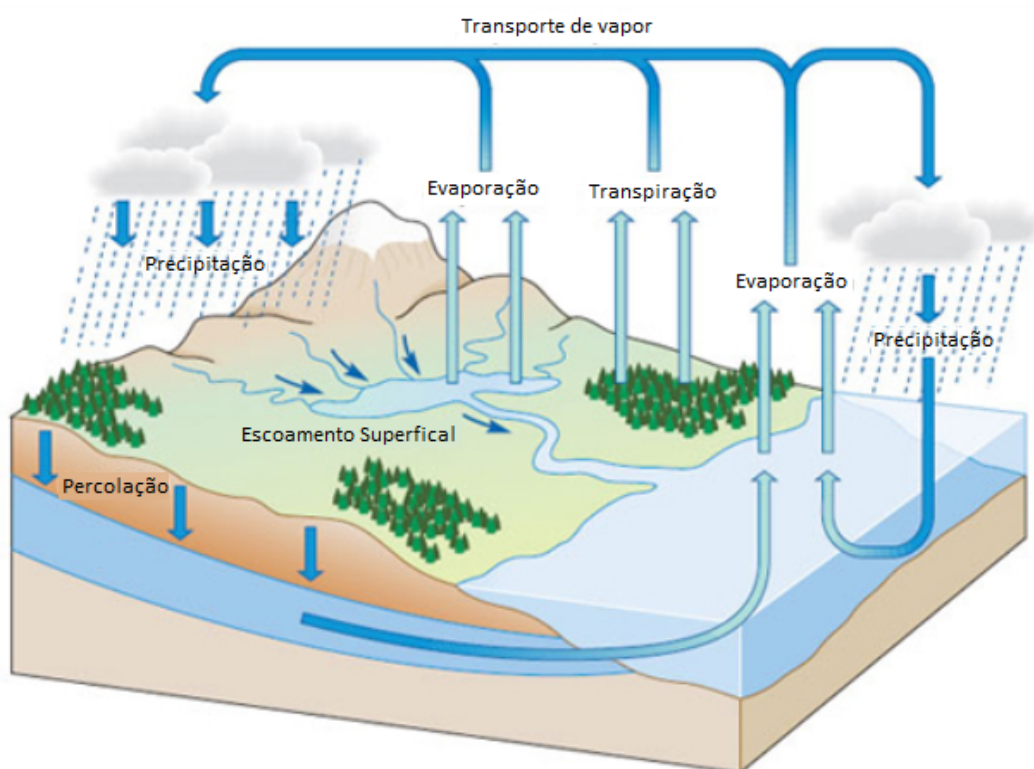


Figura 2 - Ciclo hidrológico. Fonte: Adaptado de OpenLearn, 2016

1.1 COMPOSIÇÃO TÍPICA

As águas superficiais e subterrâneas têm sua composição química dependente das interações água-rocha-ar, a partir da dissolução de solutos concentrados, que resulta na cristalização de minerais e precipitação mineral, que podem aumentar as concentrações de, por exemplo, sódio, cloro e sulfatos. Também, nos solos que apresentam na sua constituição dióxido de carbono, devido à respiração

das raízes das plantas e à decomposição da matéria orgânica (solos ricos em matéria orgânica), a percolação pode baixar o pH, ocasionando a dissolução de minerais solúveis em ácido (Dunne, 2012).

As águas superficiais representam os lagos, rios e mares, e as subterrâneas, os aquíferos. Existe uma grande interação entre as águas superficiais e subterrâneas, onde muitos rios, em determinado espaço de seu percurso, podem recarregar os aquíferos, e se este apresentar-se poluído pode conferir má qualidade as águas subterrâneas (Instituto Geológico e Mineiro, 2001).

1.2 CÁLCIO, SÓDIO E POTÁSSIO PRESENTES EM ÁGUAS.

Define-se como água mineral, a água bacteriologicamente considerada própria a partir da circulação subterrânea, com características físico-químicas estáveis em sua origem (Instituto Geológico e Mineiro, 2001), sendo que as águas minerais ou de nascente são consideradas 100% naturais, preservadas pela natureza e ambientalmente protegidas de qualquer poluição, onde nenhuma necessita qualquer tipo de tratamento químico (APIAM, 2014). Ainda, segundo DeZuane (1997), a água potável é definida como a água entregue ao consumidor, usada com segurança para beber, cozinhar e lavar, tendo controle de qualidade pela autoridade da saúde pública que a deve amostrar, analisar, inspecionar, proteger e avaliar de forma contínua.

Em geral, os elementos a controlar analiticamente em águas potáveis estão definidos em todos os países através de legislação. Na Tabela 1, mostram-se alguns valores máximos admissíveis para águas potáveis e com qualidade para consumo humano para as três espécies químicas em estudo. Verifica-se que estes valores são praticamente constantes entre os países, indicativo da pouca variabilidade dos critérios de qualidade destes elementos nas águas entre os países.

Tabela 1 - Comparação de limites estabelecidos para os parâmetros em estudo pela União Europeia, Inglaterra, Irlanda. Adaptado de Gray, 1994.

Parâmetro	Unidade	UE		UK	IRL
		G	MAC	PCV	NV
Cálcio	mg.Ca/L	100			200
Sódio	mg.Na/L	20	150	150	150
Potássio	mg.K/L	10	12	12	12

Legenda: UE ~ União europeia; UK ~ Inglaterra; IRL ~ Irlanda; G: Guia, MAC: concentração máxima admissível; PCV: valor de concentração prescrito; NV: valor limite nacional.

Na Tabela 2 mostram-se os critérios de qualidade de água potável legislados de Portugal e Brasil, para os níveis de cálcio, potássio e sódio em águas entre Portugal e Brasil. Em geral, verifica-se que os padrões de qualidade da água disponível para consumo humano ao nível da dureza da água e níveis de ião sódio são similares.

Tabela 2 - Padrões de Qualidade de água Brasil e Portugal. Adaptado Brasil, 2006 & Portugal 2017

	Brasil	Portugal
Dureza (mg.CaCO ₃)	500	entre 150 e 500
Cálcio (mg.Ca/L)	-	< 100
Sódio (mg.Na/L)	200	200

Segundo Clark *et al* (2011), a contribuição de iões cálcio, potássio e sódio e de outros elementos presentes em água, pode ocorrer a partir da lixiviação destes elementos no solo, bem como a partir da poluição, advinda de efluentes e resíduos agrícolas e/ou industriais.

Já a água do mar difere em suas concentrações de outras águas, e apresenta tanto em profundidade quanto em extensão concentrações constantes na sua composição (Libes, 2009). A Tabela 3 apresenta a composição dos iões estudados em condições de salinidade igual a 35000psu, 25°C e 1atm.

Tabela 3 - Composição da água do mar, nas condições Salinidade: 35.000 psu (unidade baseada na condutividade) 25°C e 1 atm. Adaptado Libes, 2009

	Concentração (mg/L)
Na ⁺	10.784
Ca ²⁺	412
K ⁺	400

Neste trabalho pretende-se testar um sistema analítico potenciométrico de multi-sensores para análise simultânea dos íons cálcio, potássio e sódio. Por isso, nas secções seguintes faz-se uma apreciação dos níveis gerais encontrados nas águas, bem como uma apreciação global da importância desses parâmetros na saúde humana, solos e plantas.

1.2.1 Cálcio

A concentração do cálcio em águas, depende do tipo de rocha pela qual a água passa, sendo encontrado na maioria das águas na forma de carbonato de cálcio ou bicarbonato de cálcio, podendo ser oriundo de formas minerais como a calcita e aragonita.

As aplicações do cálcio são inúmeras, como na forma de cal (óxido de cálcio), obtida a partir da calcinação de carbonato de cálcio, que é usado em processos industriais como na curtição de couros, na produção do vidro, na preparação de cerâmicas, indústria farmacêutica, entre outros; meta-silicato de cálcio, usado na produção de tintas e plásticos; sulfato de cálcio usado para clareamento em indústrias têxteis e de papel; o fosfato de tri-cálcio, usado com antiácido (Unesp, 2005).

As reações formadas por Ca²⁺ e Mg²⁺ e também por uma variedade de íons metálicos dissolvidos, sendo estes dois os principais, mas incluindo-se o alumínio, bário e ferro entre outros, atribui a água a característica de dureza (WHO, 2011).

1.2.2 Sódio

O sódio é um elemento ativo, alcalino e encontrado apenas em forma combinada na natureza, sendo o sexto mais abundante na terra. Os seus sais são utilizados em indústrias de papel, vidro, sabão, têxteis, petróleo, produtos químicos e metais. Os compostos mais comuns são o sal comum (NaCl), soda cinza (Na₂CO₃), soda baking (NaHCO₃) e soda cáustica (NaOH) (DeZuane, 1997). Cerca de 2,8% da composição alcalina da crosta terrestre é sódio, sendo que os sais de sódio podem estar em grandes quantidades na água, na forma de cloreto de sódio (mais abundante) devido à sua reatividade (Pacheco, 2008). Em geral, os sais de sódio são altamente solúveis em água e são lixiviados para águas subterrâneas e superficiais; não são voláteis e, por isso, são encontrados na atmosfera apenas em associação com partículas (WHO, 2013b).

O sódio tem aplicações para manufatura de ésteres, algumas ligas metálicas, purificação de metais fundidos e, se usado com potássio, é eficiente na transferência de calor (Unesp, 2005).

Os teores de sódio em sua maioria, nas águas encontram-se em valores menores que 20 mg de Na/L, porém em alguns países a concentração pode exceder a 250 mg de Na/L. À temperatura ambiente, as concentrações de sódio perceptíveis são de aproximadamente 20 mg/L para sódio carbonato, 150 mg/L para cloreto de sódio, 190 mg/L para nitrato de sódio, 220 mg/L para sulfato de sódio e 420 mg/L em bicarbonato de sódio (WHO, 1979; WHO, 2013b).

1.2.3 Potássio

O Potássio é um elemento químico comum, macio, prateado-branco, metálico, alcalino, semelhante ao sódio, o qual rapidamente se oxida se exposto ao ar e não é encontrado livre na natureza, sendo a maioria dos minerais de potássio insolúveis (DeZuane, 1997). Está entre os 10 elementos mais abundantes na crosta terrestre. Está presente na natureza na forma iônica ou em sais, por ligação com outras espécies iônicas, geralmente em formas solúveis em água e, por isso é transportado por rios até o mar (Nascimento, et al. 2008).

As concentrações de potássio em água em geral são menores que as do sódio, mas podem chegar a um máximo de 10 mg/L (WHO, 2012). Quimicamente, os sais de potássio são muito importantes pois são aplicados na produção de fertilizantes, fermento, vidros e, de forma limitada, na indústria química. A sua presença em águas subterrâneas resulta da lixiviação de solos, dissolução de resíduos agrícolas, entre outras (Clesceri et al, 1999; DeZuane, 1997).

Se o potássio estiver associado a sódio, em grandes concentrações, o uso da água para indústria e agricultura pode ser limitado, pois estes conferem à água o sabor salgado.

É por isso que, as indústrias necessitam de um controlo químico das águas usadas nos seus processos de produção de forma a garantir a sua adequabilidade. Por isso, novas metodologias analíticas são necessárias para uma rápida análise dos iões, como os que se pretendem estudar neste trabalho, e sem necessidade a recurso a equipamento dispendioso.

1.3 IMPORTÂNCIA DOS IÕES

1.3.1 Saúde Humana

Segundo o Decreto de Lei 306-2007 (Portugal, 2007), a água para consumo humano deve ser equilibrada, pois qualquer ingestão não controlada de nutrientes pode afetar a saúde (WHO, 2009). Embora, o cálcio faça parte da dieta humana, o seu valor nutricional é mínimo se comparado com o consumo de alimentos, não havendo objeções com um alto teor de cálcio em águas (Twort, et al. 2000). Mas, segundo WHO (2009), a ingestão inadequada de quantidades de cálcio pode associar-se a aumentos de risco de osteoporose, cálculos renais, hipertensão, entre outras.

Em relação ao potássio, após o cálcio e fósforo, é o elemento mais abundante no corpo humano, sendo encontrado nos músculos, pele, trato digestivo e sangue (Potafos, 1996) mas, em altas concentrações no corpo humano pode resultar em problemas ou falhas renais (Gray, 2008). No entanto, DeZuane (1997) refere que o

efeito do potássio em águas potáveis é insignificante para chegar a causar problemas na saúde humana.

No caso do sódio, este é considerado prejudicial para a saúde humana se consumido e absorvido em grandes concentrações, essencialmente por desencadear doenças cardíacas, renais e circulatórias (DeZuane, 1997).

1.3.2 Aplicação na agricultura (Solo e Plantas)

Os íons cálcio, sódio e potássio são importantes na agricultura, salientando-se o cálcio que apresenta importante função no processo de formação de colheitas, contribuindo para a fertilidade do solo, além de ser vital para as plantas (Potafos, 1996).

O potássio é também um dos macronutrientes principais para agricultura, junto com o fósforo e nitrogênio (Loureiro *et al*, 2008), assim considerado por causa da quantidade usada pelas plantas e pela limitação do crescimento delas devido à sua deficiência (Potafos, 1996). O potássio, junto com o fosfato, é utilizado para fabricação de fertilizantes, aplicados na agricultura (Lins, 2008), sendo importante pois tem funções na ativação da catálise biológica, regulação da osmose, entre outras (Nascimento *et al*, 2008). Nas plantas, após o nitrogênio, o potássio é o elemento mais exigido, que é diferente de outros nutrientes pois não forma compostos mas, permanece livre para regular processos como a ativação enzimática, a fotossíntese, o uso eficiente da água, entre outros (Potafos, 1996).

1.4 METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS EM ÁGUAS

Os métodos instrumentais de análise mais usados na análise dos íons de cálcio, sódio e potássio em água são a cromatografia iônica, espectrofotometria de absorção atômica, espectrofotometria de emissão atômica e potenciometria.

1.4.1 Cromatografia iônica

A análise de íons inorgânicos em água para qualquer tipo de utilização é obrigatória (Decreto- Lei 236/98, de 1 de agosto, Portugal). A cromatografia iônica é um método que substitui a maioria dos métodos analíticos usados na análise da água para a sua determinação por permitir a análise simultânea de cátions (por exemplo, Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros) ou de aniões (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , entre outros).

A cromatografia é um método de separação físico-química de componentes de uma determinada amostra, realizado a partir da distribuição dos componentes em duas fases, uma estacionária e uma móvel, o que a torna uma técnica de grande aplicação (Collins, 1997; Degani *et al*, 1998). Na cromatografia por troca iônica, a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária (Spadaro, 1997). A Figura 3 apresenta esquematizadamente as etapas da cromatografia iônica.

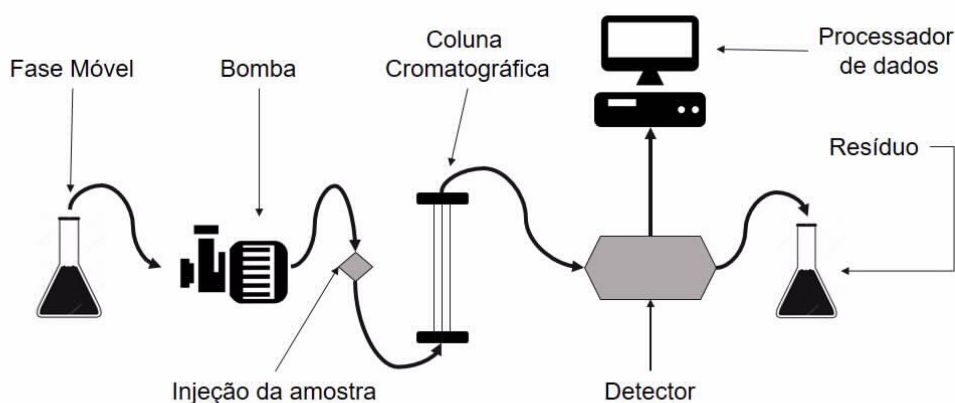


Figura 3 - Esquema Cromatografia iônica

1.4.2 Espectrofotometria de absorção atômica e emissão atômica

A espectroscopia é definida como o estudo das interações dos sistemas físicos com a radiação eletromagnética e permite a análise rotineira de cátions (íons metálicos) em amostras. Tal como a cromatografia iônica, o procedimento analítico envolve a amostragem, transporte da amostra e subsequente análise.

1.4.2.1 Espectroscopia atômica

No caso da espectroscopia atômica, esta baseia-se em quanta luz é absorvida (absorção atômica) ou emitida (emissão atômica) por átomos de um dado elemento, determinando as suas concentrações presentes nas amostras. A metodologia de espectroscopia de absorção atômica implica absorção de radiação, fornecida por uma fonte luminosa, por átomos (transições eletrônicas, devido à passagem de eletrões do estado fundamental para estados excitados), enquanto que, na espectrofotometria de emissão atômica, a emissão de radiação pelos átomos é devido à libertação de radiação que ocorre na passagem dos eletrões em estados excitados para o estado fundamental. Nesta última metodologia não é necessário usar uma fonte luminosa, uma vez que a radiação medida é fornecida pelos próprios átomos a medir.

Para efetuar medições de um elemento em uma amostra é necessário que esse elemento esteja na forma atômica, para isso, a amostra é submetida a atomização numa chama ou plasma para produzir átomos. O espectro de emissão de um elemento é um conjunto de linhas de diferentes comprimentos de onda de emissão devido às transições eletrônicas características do elemento.

Na espectrofotometria de absorção/emissão atômica, a amostra é aspirada com formação de um aerossol por mistura com gás oxidante e combustível no nebulizador, que é direcionado para o queimador, sofrendo atomização na chama. Este processo envolve que os compostos presentes na amostra sofram passos de evaporação, vaporização e atomização, numa chama cuja temperatura varia entre 2000 – 3000 Kelvin (Lacerda, 2006).

À parte da introdução da amostra no queimador, o equipamento de espectrofotometria é composto por uma fonte de radiação (lâmpada que emite luz), um monocromador (um prisma para rede de difração nos comprimentos de onda da

luz emitida), detetor de sinal (célula fotoelétrica que deteta a redução da intensidade luminosa) e o processador de sinal (o computador que recebe o sinal elétrico amplificado retomando um valor de absorvância referente a concentração dos elementos presentes na amostra) (Skoog, 2006). A Figura 4 apresenta esquematizadamente as etapas a espectrofotometria.

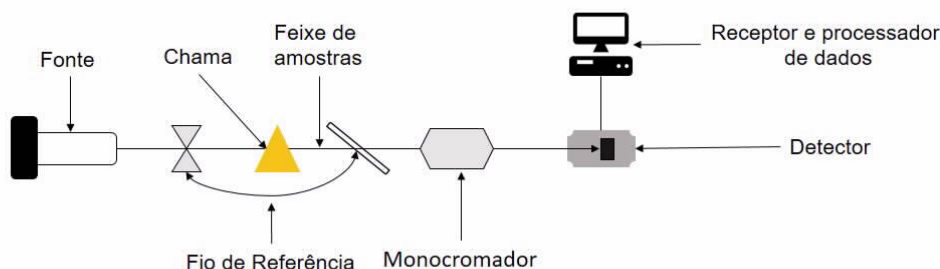


Figura 4 - Esquema espectrofotometria

A quantificação do composto analisado depende da absorvância medida na chama através da expressão definida pela Lei de Beer (Borges *et al.*, 2005). No caso da espectrofotometria de emissão atômica, o equipamento e modo de funcionamento são os da espectrofotometria de absorção atômica, com a exceção de não se usar uma lâmpada para fornecer radiação, uma vez que nessa técnica os átomos medidos são a fonte luminosa.

As análises por absorção e emissão apresentam como vantagens, a alta sensibilidade dos espectros, a possibilidade de análise simultânea de vários elementos em amostras e a capacidade de diferenciar os elementos nas amostras complexas (Lacerda, 2006). Na Tabela 4, mostram-se exemplos de valores de limite de detecção para o cálcio, sódio e potássio obtidos, bem como, os comprimentos de onda usados por espectrofotometria de absorção atômica e emissão atômica.

Tabela 4 - Limites de detecção representativa por espectrometria de absorção atômica e por emissão de chama, Christian (1986)

Autor	Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (mg/L)	
			Absorção Atômica (a)	Emissão de Chama (b)
Christian (1986)	Cálcio	422.7	0.003	0.0003
	Potássio	766.5	0.004	0.00008
	Sódio	589.0	0.001	0.0008

a~gas combustível acetileno; b~ gas combustível óxido nitroso

A metodologia depende das várias combinações de combustível e oxidantes usados na produção da chama, sendo as mais comuns são apresentadas na Tabela 5. A mistura mais usada é a de ar/acetileno.

Tabela 5 - Composição, velocidade e temperatura para diversas chamas usadas em Absorção Atômica Fonte: Adaptado Silva Jr et al (2011).

Combustível	Oxidante	Vel. Linear de queima (cm/s)	Temperatura Máxima (°C)
Propano	Ar	82	1725
Hidrogênio	Ar	320	2025
Acetileno	Ar	160	2300
Hidrogênio	Oxigênio	1300	2650
Propano	Oxigênio	-	2900
Acetileno	Oxigênio	1130	3050
Acetileno	Óxido nitroso	285	2950

A seguir, nas Tabelas 6 e 7 apresentam-se as condições experimentais definidas no equipamento para a análise dos elementos cálcio, potássio e sódio, bem como, as os parâmetros espectrais a definir para a medição da radiação.

Tabela 6 - Características para determinação dos íons por absorção Atômica (Adaptado Williams, 1996).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda	Ruído relativo	Características de concentração (mg/L)	Características de verificação da concentração (mg/L)	Alcance Linear (mg/L)
Ca	422.7	0.7	1.0	0.093	4.0	5.0
	239.9	0.7	14.0	13.0	600.0	800.0
K	766.5	0.7/1.4	1.0	0.043	2.0	2.0
	769.9	0.7/1.4	1.4	0.083	4.0	20.0
	404.4	0.7	1.9	7.8	350.0	600.0
Na	589.0	0.2/0.4	1.0	0.012	0.50	1.0
	330.2	0.7	0.63	1.7	80.0	-

Tabela 7 - Parâmetros espectrais para determinação dos íons por absorção e emissão atômica (Adaptado Williams, 1996).

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Chama
Ca	422.7	0.2	Oxido Nitroso-Acetileno
K	766.5	0.2/0.4	Ar – acetileno
Na	589.0	0.2/0.4	Ar – acetileno

Na Tabela 8 mostram-se as condições gerais de preparação das amostras (águas naturais) para a análise espectrofotométrica (Williams, 1996) que, como se verifica, podem precisar de tratamentos diferentes conforme a sua origem.

Como objetivo deste trabalho, pretende-se verificar se o sistema potenciométrico de multisensores permite a análise simultânea dos três íons em estudo em águas naturais, ao contrário da metodologia espectrofotométrica que analisa individualmente cada íon e com necessidade de alterar as condições experimentais. De realçar que por espectrofotometria se analisam concentrações totais dos íons metálicos em solução, enquanto que a potenciometria determina as concentrações dos íons metálicos livres em solução.

Tabela 8 - Recomendações para determinação dos iões em água do mar e águas naturais (Adaptado Williams, 1996).

Amostra	Reagentes	Preparação da amostra	Análise	Cálculos
Água do mar	CaCO ₃ ; MgO; K ₂ CO ₃ ; NaCl; HCl (1+1); solução de água do mar artificial. A solução final de água do mar contém 10.000 µg/mL Na; 1.250 µg/mL Mg; 400 µg/mL Ca; e 400 µg/mL K.	As amostras devem ser devidamente filtradas (filtro Milipore® de 0,45 micrometros), bem como diluídas com água desionizadas para colocar a concentração do elemento dentro de um intervalo adequado.	Espectrofotometria de absorção atômica; espectrofotometria de emissão atômica.	Elemento (µg/mL) = (µg/mL em solução da amostra) Elemento (µg/mL) = $\left(\frac{\text{volume final de alíquota diluída}}{\text{volume de alíquota tomado para diluição}} \right)$
Água natural	Solução Lantânio 5%; Ácido clorídrico concentrado;	As amostras devem ser devidamente filtradas (filtro micropore dede 0,45 micrometros) e aspiradas. Para Ca ²⁺ e Mg ²⁺ diluir as amostras com 5% de Solução La e HCl para uma concentração final de solução 0,35% de La, e 5% de HCl.	Espectrofotometria de absorção atômica; espectrofotometria de emissão atômica.	A concentração é lida diretamente, caso ocorra diluição da amostra, a concentração deve ser calculada da seguinte forma: Elemento(µg/mL) = $\left(\frac{((\mu\text{g/mL da solução diluída}) \cdot (\text{volume de diluição da solução mL}))}{\text{volume de alíquota tomado para diluição em mL}} \right)$

1.4.3 Problemas analíticos do método espectrofotométrico

A preparação das amostras de água para a análise dos elementos de cálcio, potássio e sódio por espectrofotometria de absorção/emissão atômica tem em conta evitar problemas analíticos associados à sua medição. A seguir mostram-se alguns cuidados a ter na análise (Skoog *et al*, 2006; Silva Jr. *et al*, 2011; Alves, 2011).

- Escolha dos solventes, reagentes, vidrarias e outros equipamentos do processamento podem interferir nas análises, sendo esses materiais demonstrados com análise do branco para as condições de análise estarem livres de interferências;
- Na absorção atômica, a maior interferência é causada pela falta de absorção de átomos combinados na chama, que pode acontecer quando a chama não é quente o suficiente para dissociar a molécula. Por exemplo, nas determinações de cálcio e magnésio, o uso de lantânio resolve o problema da interferência de fosfatos.
- Interferências químicas podem ser eliminadas separando a espécie interferente, com um agente complexante, o que permite aumentar a sensibilidade da análise, por reduzir ou eliminar as interferências.
- A presença de altas concentrações de sólidos dissolvidos na amostra pode interferir, causando dispersão da luz;
- Interferências de ionização acontecem quando a temperatura da chama é demasiado alta, suficiente para remover um elétron de um átomo neutro, sendo esta interferência controlada pela adição em excesso de um elemento facilmente ionizado como potássio, sódio, lantânio ou célio, tanto na amostra quanto no padrão.
- Interferências espectrais podem ocorrer quando o comprimento de onda de um elemento presente na amostra, que não é o de interesse, entra na linha de absorção do elemento de interesse (absorvância por excesso). Também pode acontecer interferência quando a energia ressonante de outro elemento em uma lâmpada ou da impureza de um metal no cátodo da lâmpada cai dentro da passagem de banda da configuração da fenda quando esse outro metal está na amostra, podendo ser reduzido normalmente diminuindo a largura da fenda.

1.4.4 Potenciometria

A potenciometria é um método electroquímico que determina as concentrações de um composto de uma amostra por medição da diferença de potencial de uma célula galvânica, sem deixar ocorrer a reação oxidação-redução (intensidade de corrente zero). É uma metodologia que pode ser aplicada para a monitorização *in-situ* e, por isso, obter resultados analíticos sem as desvantagens associadas à preservação e transporte da amostra.

1.4.4.1 Fundamentos da potenciometria

A Figura 5 mostra a medição da diferença de potencial entre um eléctrodo de referência, semielemento com potencial constante, e um eléctrodo indicador, em que o potencial varia conforme a atividade do analíto (composto a analisar), através de um milivoltímetro (Lindner & Pendley, 2013; Alves, 2010).

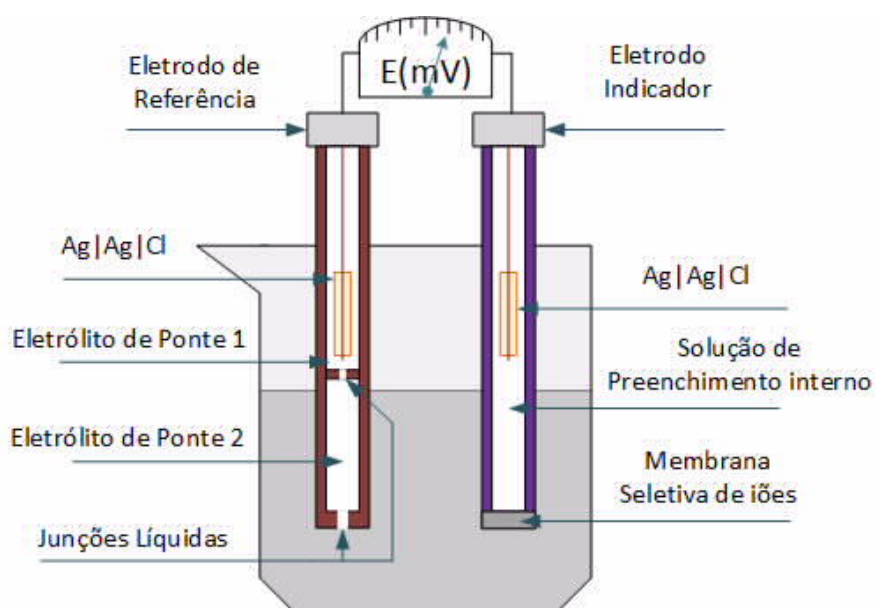


Figura 5 - Medição potenciométrica através de um eléctrodo indicador de membrana líquida e um eléctrodo de referência Ag/AgCl (com dupla junção) que corresponde à configuração de uma pilha galvânica

O potencial da célula galvânica apresentada na Figura 5 pode ser calculado a partir da aplicação da Equação 1, onde E_{cel} é a diferença de potencial da célula

galvânica, E_{ind} é o potencial do eletrodo indicador, E_{ref} é o potencial do eletrodo de referência e E_j é o potencial das pontes (junções).

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (1)$$

Os eletrodos indicadores apresentam resposta nernstiana em função da atividade do íon que se deseja conhecer a concentração. Os eletrodos seletivos a íons (ESI) são os mais utilizados por serem seletivos à espécie que se pretende analisar, apresentarem baixo custo, serem compactos e não interferirem com a amostra. Podem ser constituídos por um eletrodo de referência interno separado do exterior por uma membrana (sensível ao analito), onde a solução interna da membrana deve ter uma concentração fixa do íon a ser analisado, ou, podem ser do estado todo sólido (sem solução interna).

O potencial do eletrodo indicador é obtido a partir do equilíbrio gerado nas interfaces da membrana que gera um potencial a partir das diferenças das interfaces que contém uma concentração fixa conhecida (se tiver solução interna) e outra a ser determinada. Sendo a concentração da solução interna fixa e conhecida, o potencial do eletrodo indicador pode ser determinado a partir da aplicação da equação 2:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{1F} \log a_{\text{metal externo}} \quad (2)$$

Considerando a força iônica da amostra fixa (adicionando um sal inerte com alta concentração), o coeficiente de qualquer íon presente na amostra é fixo, permitindo determinar a concentração diretamente, como na equação 3:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{1F} \log [\text{Metal}_{\text{externo}}] \quad (3)$$

1.4.5 Eléttodos seletivos a iões

Os eléctodos seletivos a iões, são divididos em eléctodos de vidro, de membrana sólida, membrana líquida e os sensíveis a gás, os quais são descritos a seguir:

- **Eléttodo de vidro:** o exemplo típico é o eléctodo de pH que consiste em um eléctodo indicador de vidro e um de referência Ag/AgCl juntos, onde a membrana sensível ao analíto (H^+) é uma membrana fina de vidro composta de NaO, CaO e SiO_2 , com solução interna de HCl saturada com cloreto de prata;
- **Eléttodo de membrana líquida:** apresenta-se similar ao eléctodo de pH, porém a membrana é um polímero orgânico contendo um aditivo trocador de iões, onde o potencial de membrana resulta da interação deste aditivo da membrana com o ião desejado (Alves, 2010);
- **Eléttodo de membrana sólida:** as membranas sólidas são constituídas de um cristal ou precipitado de um único composto ou uma mistura homogênea de compostos, obtido por um corte de um único cristal ou por pressão do pó, ou fusão da mistura de sólidos;
- **Eléttodo sensível a gás:** composto por uma membrana permeável ao analíto gasoso, porém não permeável a componentes não voláteis da amostra que, quando o analíto entra em contato com a membrana, reage com a solução interior, que produz espécies que apresentam concentrações que podem ser monitoradas por eléctodos seletivos a iões.

1.5 ANÁLISE DE ÁGUAS

A atividade de um ião é geralmente um parâmetro difícil de trabalhar por que é necessário conhecer o coeficiente de atividade antes de se conhecer a concentração do analíto a ser determinada. Se o coeficiente de atividade é constante, as alterações na atividade estarão diretamente associadas a alterações na concentração do ião. Para isto, geralmente, adiciona-se um sal de concentração elevada a todas as

soluções em análise para ajustar a força iónica, ou seja, para tornar constante o coeficiente de atividade.

Com este procedimento, existem vários trabalhos de análise potenciométrica dos iões de interesse para o presente estudo em águas naturais, especialmente com membranas poliméricas, como por exemplo:

- análise simultânea de cálcio e magnésio numa água potável é realizada não por análise direta dos dois iões mas por titulação potenciométrica com solução de EDTA usando um elétrodo seletivo a cálcio (Meier et al., 1976) ou um elétrodo seletivo a iões divalentes (Maj-Zurawska et al., 1989);
- medição da dureza da água (concentração total de cálcio e magnésio) com um elétrodo seletivo a magnésio (Amarchand et al., 1998);
- determinação da concentração de sódio, potássio e amónio em amostras de águas residuais e naturais, por potencimetria direta, usando eléttodos sensíveis a iões de sódio, potássio e de amónio. A análise foi efetuada através de um sistema automático de fluxo contínuo, permitindo limites de deteção de 0,1 ppm para Na^+ e NH_4^+ e 1,0 ppm para K^+ (Sekerka et al., 1974).

Da pesquisa bibliográfica efetuada verificou-se que há falta de trabalhos de investigação de aplicação de novos eléttodos seletivos aos iões definidos como de interesse neste trabalho, por existirem outras metodologias que rotineiramente os analisam (cromatografia iónica e espectrofotometria atómica) em águas naturais. Este facto mostra a relevância do presente estudo, onde a potencimetria pode ser aplicada na área ambiental com vista à monitorização *in-situ* e vigilância ambiental. A determinação rápida de espécies químicas permite a identificação de problemas ambientais e tomadas de decisões mais rápidas. Potencimetria é um método robusto, suficientemente sensível e de ampla aplicabilidade que permite resultados em tempo real e de precisão e exatidão aceitáveis. Embora não seja do âmbito deste trabalho, a análise de substâncias orgânicas pode ser possível também usando eléttodos de sensibilidade cruzada, ou seja, línguas eletrónicas potenciométricas (Vlasov et al., 2005).

Neste estudo pretende-se mostrar que é possível a análise direta de 3 iões inorgânicos (cálcio, potássio e sódio) usando um sistema potenciométrico de multisensores em amostras de diferentes águas naturais (águas de rio, mar e potável da rede pública e comerciais). Para o efeito é necessário estabelecer procedimentos

de calibração usando soluções de mistura desses íons e verificar o desempenho dos modelos de previsão em águas naturais caracterizadas por espectrofotometria de absorção/emissão atômica. Para isto, será necessário estabelecer calibrações multivariadas e selecionar os melhores modelos de ajuste usando técnicas quer lineares (regressão linear múltipla ou regressão com o método dos mínimos parciais) quer não lineares (regressão com redes neurais artificiais).

1.5.1 Estudo do desempenho analítico dos elétrodos

A equação 3 mostra que numa determinação potenciométrica a diferença de potencial entre um eletrodo de referência e o indicador vem em função da concentração do analito quando se fixa o coeficiente de atividade por adição de um sal inerte com alta concentração (por exemplo, uma solução tampão). Uma curva de calibração é definida considerando o potencial em função do logaritmo decimal de concentrações num intervalo muito amplo para se definirem 4 zonas (ver Figura 6):

- no início, os valores de potencial mantêm-se constantes com a variação da concentração (valores baixos de concentração), na forma logarítmica, mostrando que o eletrodo não é sensível a esses valores de concentração;
- a zona a seguir até ao ponto definido como limite de quantificação (LQ), onde o potencial varia com a alteração da concentração, na forma logarítmica, mas não segundo uma resposta definida pela equação de Nernst;
- a zona onde a relação entre o potencial e logaritmo da concentração é linear, mostrando uma resposta segundo a equação de Nernst;
- a última zona, a partir do limite da linearidade (LL), onde as interações soluto-soluto são muito significativas.

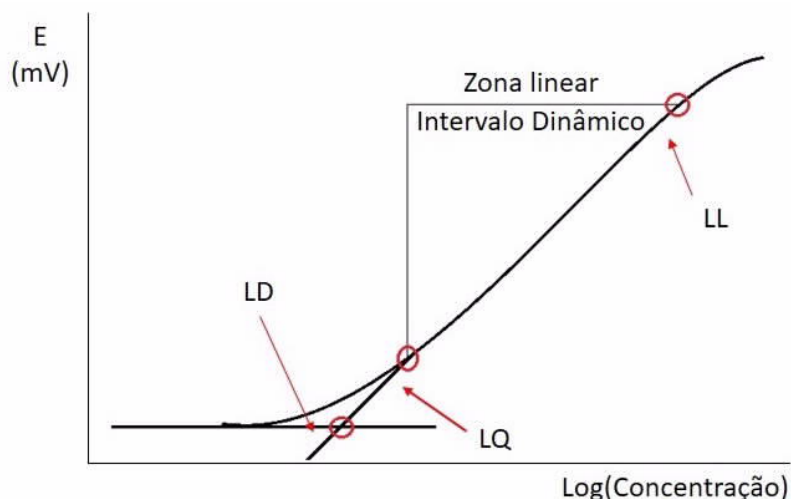


Figura 6 - Curva de calibração típica de uma análise potenciométrica

Para a obtenção do limite de detecção (LD) estabelecem-se duas retas que se intercetam neste ponto; a primeira reta corresponde à zona inicial, onde o potencial é constante com a variação da concentração; a segunda reta é a obtida na zona linear da curva, ou seja, no intervalo dinâmico (ou de trabalho).

1.5.2 Calibração pelo método da adição de padrão

Como o objetivo deste trabalho é a análise simultânea de três iões em soluções aquosas, a seleção do método de calibração é importante considerando que se pretende uma análise rápida e simples de execução. Neste sentido, o método da adição de padrão permite a determinação da concentração de um ião em análise com grandes vantagens pois, não exige uma calibração do eletrodo de trabalho (indicador) e permite determinações mesmo em zona de concentrações não linear próximo do limite de detecção. Também, o método da adição de padrão permite eliminar o efeito da diferença da composição química presente entre as matrizes das amostras e soluções padrão de calibração.

Neste método, o resultado da análise potenciométrica é obtida com a equação 4:

$$C_a = C_p \times \left(\frac{V_p}{(V_p + V_a)} \right) \times \left[10^{(E1 - E0)/S} - \left(\frac{V_a}{(V_a + V_p)} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

onde,

C_a = concentração desconhecida na amostra

V_a = volume da solução amostra

C_p = concentração da solução padrão

V_p = volume da solução padrão adicionado

E_0 = potencial medido na amostra antes adição da solução padrão

E_1 = potencial medido na amostra após adição da solução padrão

S = declive do eletrodo

Esta expressão é obtida considerando a resposta de um eletrodo seletivo a ião, ou seja, obtida da calibração do eletrodo com soluções padrão de diferentes concentrações do ião a analisar (equação 5),

$$E = \text{constante} + S \times \log C \quad (5)$$

e a expressão de cálculo da concentração total do ião a analisar por adição de padrão (equação 6),

$$C_{\text{total}} = \frac{C_a \times V_a + C_p \times V_p}{V_a + V_p} \quad (6)$$

Com o objetivo poder usar calibração múltiplos padrões usa-se a seguinte expressão (equação 7):

$$(V_p + V_a) \times 10^{(E_n - E_0)/S} = V_a + \frac{1}{C_a} \times V_p \times C_p \quad (7)$$

Esta expressão é obtida dividindo as respostas (dadas pela equação 2) com a adição padrão e sem adição padrão. A equação 5 está na forma de $Y=aX+b$, onde Y é a resposta do elétrodo à quantidade do padrão adicionado (equação 8),

$$Y=(V_p+V_a) \times 10^{(E_1-E_0)/S} \quad (8)$$

e X a quantidade total de padrão adicionado e não uma concentração (equação 9),

$$X=V_p \times C_p. \quad (9)$$

A inclinação dessa linha (declive) será $1/C_a$, a partir da qual se pode calcular a C_a diretamente. Neste trabalho usou-se o procedimento de tratamento dos dados mais tradicional usando a interceção da reta no eixo X (quando $Y = 0$). O valor da abcissa na origem (X_0) é dada pela equação 10,

$$X_0 = -\frac{b}{a}, \quad (10)$$

que corresponde a $V_p \times C_p$ da equação 11,

$$V_p \times C_p = -V_a \times C_a \quad (11)$$

mostrando que dividindo a quantidade de X_0 por V_a , se obtém o valor de C_a .

1.5.3 Titulação volumétrica.

As titulações volumétricas são importantes na padronização de soluções de espécies que não podem ser preparadas com padrões primários, ou seja, substâncias com alta pureza, ausência de água de hidratação, baixo custo, massa molar grande para minimizar o erro relativo associado a pesagem do padrão e com solubilidade razoável (Skoog et al, 2005).

Em uma titulação, o analito reage com um reagente de concentração conhecida, chamada de solução padrão e titulante, cujo volume necessário para reagir

com o analíto é medido a partir de uma bureta. Como a concentração do titulante e a reação que ocorre é conhecida, a quantidade de analíto pode ser calculada (Christian, 1986).

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um dos agentes quelantes mais utilizados em titulações de íões metálicos, pois reage com um grande número de elementos e as reações podem ser controladas com o ajuste do pH do analíto. Ainda se recomenda o uso de indicadores para proporcionar a formação de um complexo altamente colorido com o íon metálico (Christian, 1986).

Neste estudo prepararam-se soluções padrão de Ca^{2+} cuja concentração teve de ser confirmada por titulação volumétrica. Para tal, usou-se o indicador Negro Eriocromo T, indicador típico para titulação de Ca^{2+} , que forma um complexo vermelho com o Ca^{2+} , e assim que todo o Ca^{2+} livre é titulado, o indicador muda de cor de vermelho para azul.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados para a realização deste trabalho são apresentados na

Tabela 9, utilizando-se água deionizada para o preparo das soluções.

Tabela 9 - Reagentes utilizados para realização deste trabalho

Composto Químico	Fórmula Molecular	Marca
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	Panreac
Nitrato de Potássio	KNO ₃	Panreac
EDTA Sal Dissódico	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	Panreac
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄ .2H ₂ O	Merck
Tris Ultrapure	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	USB
Hidróxido de Sódio	NaOH	Fischer
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	Merck
Fosfato monopotássico	KH ₂ PO ₄	Merck
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac
Cloreto de Sódio	NaCl	Panreac
Indicador Negro Eriocromo T	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	Panreac
Grafite	C	Fluka

2.2 SOLUÇÕES PADRÃO DOS IÕES Ca²⁺, K⁺ e Na⁺

2.2.1 Soluções para análise

As soluções concentradas de K⁺ e Na⁺ foram preparadas com padrões primários (KNO₃ e NaNO₃, respectivamente) que foram condicionados durante a noite a 105 °C. As soluções foram preparadas por medição da massa do respectivo sal e as

concentrações calculadas de acordo com o volume de dissolução: 0,10 mol/L de K^+ ; 0,10 mol/L de Na^+ .

A solução padrão concentrada de Ca^{2+} foi preparada com o sal $CaSO_4$ e depois padronizada por titulação volumétrica com solução de EDTA 0,1 mol/L (Figura 7). Ao volume da solução de cálcio adiciona-se o indicador Negro Eriocromo T, indicador típico para titulação de Ca^{2+} , e 4mL de solução NaOH para atingir pH 12. A concentração obtida para a solução de Ca^{2+} concentrada foi de 0,018 mol/L e 0,019mol/L.

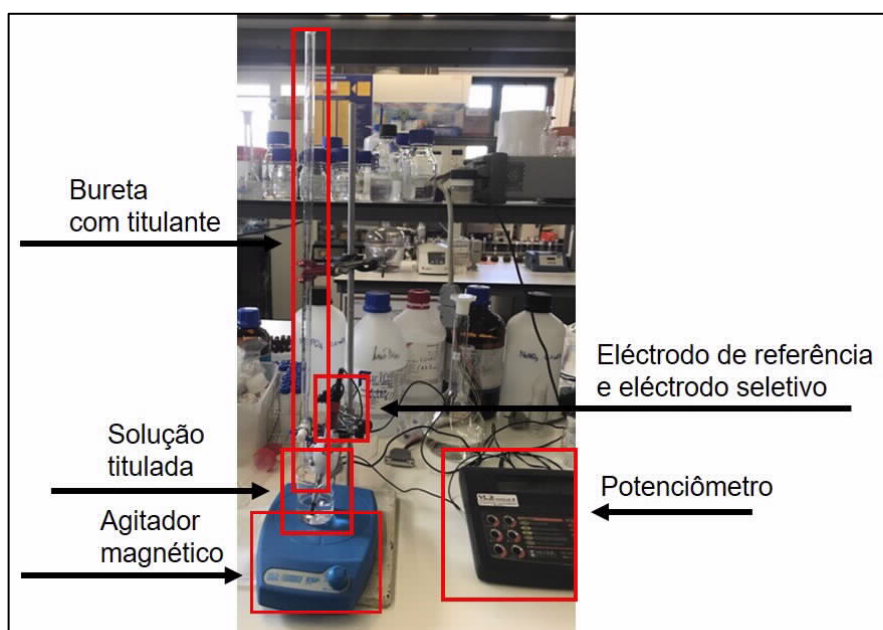


Figura 7 - Montagem para titulações potenciométricas

2.3 SISTEMA POTENCIOMÉTRICO DE MULTISENSORES

2.3.1 Construção do sistema Potenciométrico

O sistema potenciométrico de multisensores construído num cilindro de acrílico, onde se fizeram 20 furos (poços) e, em cada, colocou-se um fio condutor de cobre em contato com uma mistura de resina epoxilica Araldite e grafite (45:55 %, respetivamente) que permitiu vedar o poço. Na outra extremidade, além de um suporte

de plástico colado ao cilindro de acrílico para permitir um maior manuseamento do sistema, os fios condutores de cobre foram soldados a uma ficha RS-232 de 25 pinos. A ordem de fixação foi estabelecida de forma a coincidir com a ordem definida dos poços no corpo cilíndrico de acrílico. A superfície de grafite presente em cada poço foi desbastada de forma a permitir um desnível de 1mm de altura. As membranas poliméricas dos sensores foram colocadas gota-a-gota nesta superfície, permitindo entre adições que o solvente se evapore, formando superfícies poliméricas transparentes e com aparência cristalina. A Figura 8 mostra o aspecto visual deste sistema de multisensores que estará ligado a um DataLogger Agilent pela ficha RS-232 que permitirá a medição de 20 elétrodos por medição do potencial em conjunto com um elétrodo de referência de Ag/AgCl.

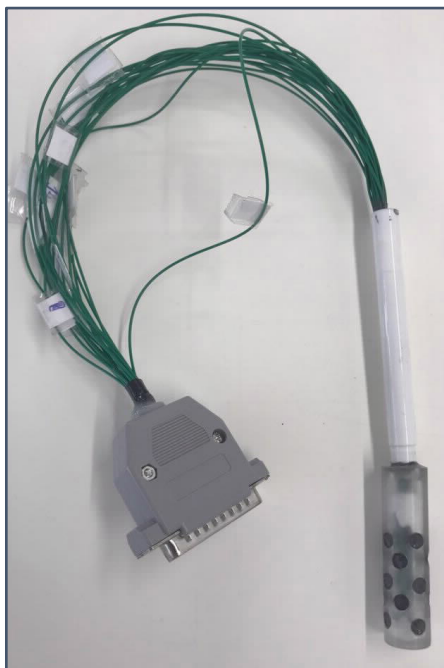


Figura 8 - Sistema potenciométrico de multisensores construído para este trabalho

2.3.2 Membranas poliméricas

Os sensores em estudo neste trabalho são de membrana líquida, ou seja, são uma mistura de um polímero orgânico (% PVC; policloreto de vinil é o polímero), plastificante (% O-NPOE; Éter 2-nitrofeniloctil, permite tornar a membrana polimérica

mais líquida), aditivo aniónico lipofílico (% KTpCIPB; Tetraquis(4-clorofenil)borato de potássio, sal de borato que favorece a seletividade da membrana a iões positivos) e um aditivo trocador de iões (% Ionóforo; significa transportador do ião, ou seja, espécie química que se liga reversivelmente ao ião). Para a membrana seletiva a Ca^{2+} usou-se o ionóforo II (Fluka), para o K^{+} o composto III (Fluka) e para o Na^{+} , o ionóforo X (Fluka).

O potencial de membrana resulta da interação deste aditivo da membrana com o ião desejado (Alves, 2010). Na Tabela 10 mostra a composição dos sensores poliméricos, que foram colocados no sistema potenciométrico em duplicado, e a ordem de colocação nos poços que foi estabelecido. Como se pode verificar usaram-se duas membranas poliméricas preparadas com quantidades de reagentes diferentes para se estabelecer qual a composição que permite maior sensibilidade na determinação de cada ião em estudo. As posições 17, 18, 19 e 20 no sistema potenciométrico não foram usadas.

Tabela 10 - Composição das membranas utilizadas.

Canal	Código	Selectivo ao ião	% kTpCIPB	% Ionóforo	% 0-NPOE	% PVC
1, 2	H1	H+	0,67	1,52	65,23	32,58
3, 4	H2	H+	0,38	0,61	66,33	32,67
5, 6	Na1	Na+	0,69	1,5	64,88	32,93
7, 8	Na2	Na+	0,51	0,49	66,37	32,63
9, 10	K2	K+	0,57	1,59	66,97	32,86
11, 12	K3	K+	0,48	0,52	66,04	32,96
13, 14	Ca1	Ca+	0,48	0,52	66,38	32,62
15,16	Ca2	Ca+	0,66	1,53	65,08	32,73

2.4 SISTEMA MULTI-SENSORES

2.4.1 Equipamento

O sistema dos eléctrodos eletroquímicos foram ligados a um equipamento Data Logger, da marca Agilent modelo 34970A, controlado com o *Software BenckLink*

Data Logger versão 4.3, que está instalado em um computador, o qual realiza a análise e recolha de dados, com apresentado na Figura 9. As medições potenciométricas foram realizadas em soluções padrão ou amostras com ajuste da força iónica e valor de pH fixo, por adição de uma solução tampão de TRIS preparada com concentração de 1 mol/L e usando ácido sulfúrico concentrado para o ajuste do pH a 6,95, controlado por um eléctrodo de pH e um milivoltímetro Hanna Instruments pH 211.

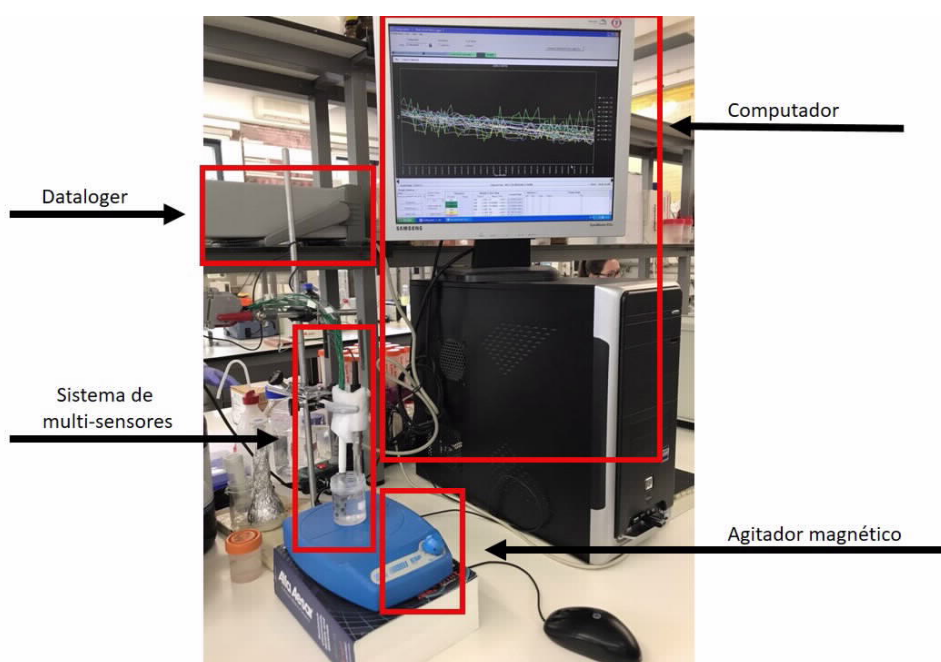


Figura 9 - Montagem para análise com o sistema de multi-sensores

2.4.2 Influência do pH no sistema potenciométrico

Foram realizados testes para o sistema potenciométrico de multisensores, com variações das concentrações de pH, em, 2, 4, 7 e 9 para escolher a melhor faixa de pH para todos os sensores.

Os ensaios foram realizados utilizando tampão comercial de pH 9,00; 7,00; 4,00 e 2,00 da Panreac, sendo os eléctrodos imergidos em solução para avaliar a estabilidade do sinal em cada faixa de pH.

2.4.3 Calibração Individual

Para avaliar o efeito da presença dos íons a testar no sinal dos eletrodos preparados, efetuaram-se calibrações individuais de cada íon por incremento da sua concentração numa solução inicial contendo a concentração de 1×10^{-6} mol/L para K^+ e Na^+ e 1×10^{-7} para Ca^{2+} até se atingir a concentração de 1×10^{-1} mol/L para o K^+ e Na^+ e 1×10^{-3} mol/L para o Ca^{2+} . A partir da solução mais concentrada de cada íon prepararam-se 4 soluções de concentrações apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Diluições preparadas para as calibrações individuais por adição de cada íon.

CaSO4 0,01860 mol/L	NaNO3 1,0026mol/L	KNO3 1,0014mol/L
1,86E-03	1,00E-03	1,00E-03
1,86E-04	1,00E-04	1,00E-04
1,86E-05	1,00E-05	1,00E-05
1,86E-07	1,00E-06	1,00E-06

A Tabela 12 apresenta os volumes utilizados em cada incremento para cada diluição preparada, variando-se o incremento de concentrações $1,86 \times 10^{-4}$ mol/L até $1,86 \times 10^{-2}$ mol/L para o Ca^{2+} e de 1×10^{-4} mol/L até 1 mol/L para o Na^+ e K^+ . Os incrementos foram realizados após a estabilização do sinal de pH e do íon a ser medido, esperando mais tempo para o primeiro incremento e um intervalo menor para os incrementos seguintes:

Tabela 12 - Incrementos utilizados nas calibrações individuais

CaSO₄ [0,01860 mol/L]		NaNO₃ [1,0026mol/L]		KNO₃ [1,0014mol/L]	
Diluições (mol/L)	Incrementos (mL)	Diluições (mol/L)	Incrementos (mL)	Diluições (mol/L)	Incrementos (mL)
1,86x10 ⁻⁴	0	1x10 ⁻⁴	0	1x10 ⁻⁴	0
1,86x10 ⁻⁴	0,5	1x10 ⁻⁴	2,1	1x10 ⁻⁴	2,1
1,86x10 ⁻⁴	2,1	1x10 ⁻⁴	3,2	1x10 ⁻⁴	3,2
1,86x10 ⁻³	0,3	1x10 ⁻³	3,2	1x10 ⁻³	2,3
1,86x10 ⁻³	2,2	1x10 ⁻³	2,3	1x10 ⁻³	3,5
1,86x10 ⁻²	0,3	1x10 ⁻¹	0,25	1x10 ⁻¹	0,25
1,86x10 ⁻²	1	1x10 ⁻¹	0,33	1x10 ⁻¹	0,33
1,86x10 ⁻²	1,3	1x10 ⁻¹	2,6	1x10 ⁻¹	2,6
1,86x10 ⁻²	3,5	1x10 ⁻¹	3,6	1x10 ⁻¹	3,6
1,86x10 ⁻²	10	1,0026	1	1,0024	1
		1,0026	2	1,0024	2
		1,0026	4	1,0024	4

Após os ensaios serem realizados, trataram-se os dados tendo-se em consideração o logaritmo decimal da concentração total após cada incremento do ião sob teste.

2.5 ANÁLISE SIMULTÂNEA DE 3 IÕES

2.5.1 Calibração por adição de padrão

A análise simultânea dos três iões foi realizada a partir da calibração com adição múltipla de padrões.

O método consiste em adições crescentes de volume de uma solução padrão com concentração conhecida em alíquotas de mesmo volume de amostra, observando o aumento do sinal de potencial.

Para a calibração com adição de padrão prepararam-se 2 soluções de mistura dos 3 iões de 100mL, com pH ajustado a 7,02, usando 10 mL da solução tampão de

acetato e os volumes das soluções concentradas (solução de Ca^{2+} de concentração 0,018mol/L; solução de Na^+ de concentração 0,01mol/L; e, solução de K^+ de concentração 0,01mol/L) tal como definidas na Tabela 13.

Tabela 13 Composição das soluções padrão para a calibração por adição de padrão

Padrão	$[\text{Ca}^{2+}] = 0,011995\text{mol/L}$		$[\text{Na}^+] = 1,001718\text{mol/L}$		$[\text{K}^+] = 1,002997 \text{ mol/L}$	
	Volume pipetado, mL	Cf, mol/L	Volume pipetado, mL	Cf, mol/L	Volume pipetado, mL	Cf, mol/L
P1	65	0,007797	10	0,100172	10	0,100299
P2	65	0,007797	15	0,150258	5	0,050149

As soluções padrão (P1 e P2) foram adicionadas às soluções a analisar (50 mL), na ordem P1, P2, P1, P2, usando os volumes de 1, 1,5, 2 e 2,5 mL, respectivamente em cada adição. As análises foram realizadas em triplicata, a partir de uma solução de controle e de amostras obtidas por diluição de 200 mL da solução a analisar (solução de controle ou amostra) e 25 mL de tampão de acetato em um balão de 250mL.

2.6 ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO/EMIÇÃO ATOMICA

Como método de referência usou-se a espectrofotometria de absorção atômica ou emissão atômica para analisar o cálcio, potássio e sódio nas águas de mar. De salientar que o objetivo inicial de analisar todas as águas naturais amostradas neste trabalho não foi possível devido a fatores não controlados, como a avaria do equipamento. O equipamento de espectrofotometria em modo de absorção atômica ou emissão atômica era da marca PinAAcle 900T da Perkin Elmer.

Na calibração do equipamento para a análise do Ca^{2+} usaram-se soluções padrão de calibração de concentrações a variar entre 0,26 e 5,60 mg/L de Ca^{2+} , medidas ao comprimento de onda 422,67 nm, com caudal de fuel 2,5 L/min e caudal de Oxidante (ar) de 10,0 L/min. A todas as soluções analisadas, para determinar a concentração de cálcio (padrões e amostras) foi adicionado uma solução $[\text{La}] = 1000$

mg/L. As amostras de água foram diluídas uma vez, as de água doce com um fator de diluição de 1,5 ou 3 e as águas do mar, com fator de diluição de 1,01.

Para a análise de íão K^+ usaram-se soluções padrão preparadas com concentrações a variar entre 0,23 e 5,2 mg/L. No caso do Na^+ usaram-se soluções padrão de concentrações entre 0,50 e 2,60 mg/L. Estas foram medidas ao comprimento de onda 766,49 e 589,00 nm, respetivamente, com caudal de fuel 2,5 L/min e caudal de oxidante (ar) de 10,0 L/min. Todas as soluções para análise de K^+ e Na^+ foram preparadas com 1mL de solução de cloreto de Césio 1000 mg/L (em Cs).

Todas as amostras de água doce foram diluídas uma vez com um fator de diluição de 1,5 ou 3, enquanto para a água do mar efetuaram-se duas diluições (fator de diluição de 9,5 na primeira diluição; fator de diluição de 75 ou 95 para a segunda diluição).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENSAIOS DE TESTE DO SISTEMA POTENCIOMÉTRICO MULTISENORES

Foram realizados ensaios para escolher o melhor valor de pH para a análise com todos os elétrodos presentes no sistema potenciométrico de multisensores construído, tendo-se testado os valores de pH 2, 4, 7 e 9. Para estes ensaios de pH ajustado usaram-se soluções tampão comerciais da Panreac (de composições: ácido cítrico/NaOH/HCl, ácido cítrico/NaOH/HCl, $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ e ácido bórico/KCl/NaOH, respetivamente). Os valores de pH foram confirmados com um eletrodo de pH combinado e milivoltímetro da Hanna Instruments pH 211. Na Figura 10 mostra-se a variação do sinal (potencial, V) em função do pH. Várias conclusões podem ser tiradas da visualização desta figura: os elétrodos de membranas seletivas a H^+ só mostram uma relação linear entre o potencial e o pH somente para valores de pH superiores a 4; os elétrodos com membranas seletivas a Ca^{2+} e Na^+ são os que menos variam com o valor de pH; os elétrodos com membranas seletivas a K^+ mostraram grande variação com o valor de pH, mostrando adequada estabilidade do sinal a pH 7.

Todos os ensaios com o sistema potenciométrico serão efetuados a pH 7, selecionado também por permitir a estabilização da solução de Ca^{2+} , ou seja, não fomentar a precipitação deste ião. No mesmo sentido, também houve a necessidade de selecionar qual a composição da solução tampão com o objetivo de garantir a sua não interferência nas análises. Testaram-se várias soluções tampão como a de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1mol/L, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ e $\text{Tris}/\text{H}_2\text{SO}_4$ para verificar qual a mais adequada. Os resultados obtidos mostraram que a melhor opção de solução tampão foi a de $\text{Tris}/\text{H}_2\text{SO}_4$, porque não se verificou qualquer influência nas calibrações do sistema potenciométrico para a análise dos iões Ca^{2+} , K^+ e Na^+ (resultados apresentados nos seguintes subcapítulos). Este ponto foi importante na decisão pois havia a possibilidade de formação de complexos com o Ca^{2+} .

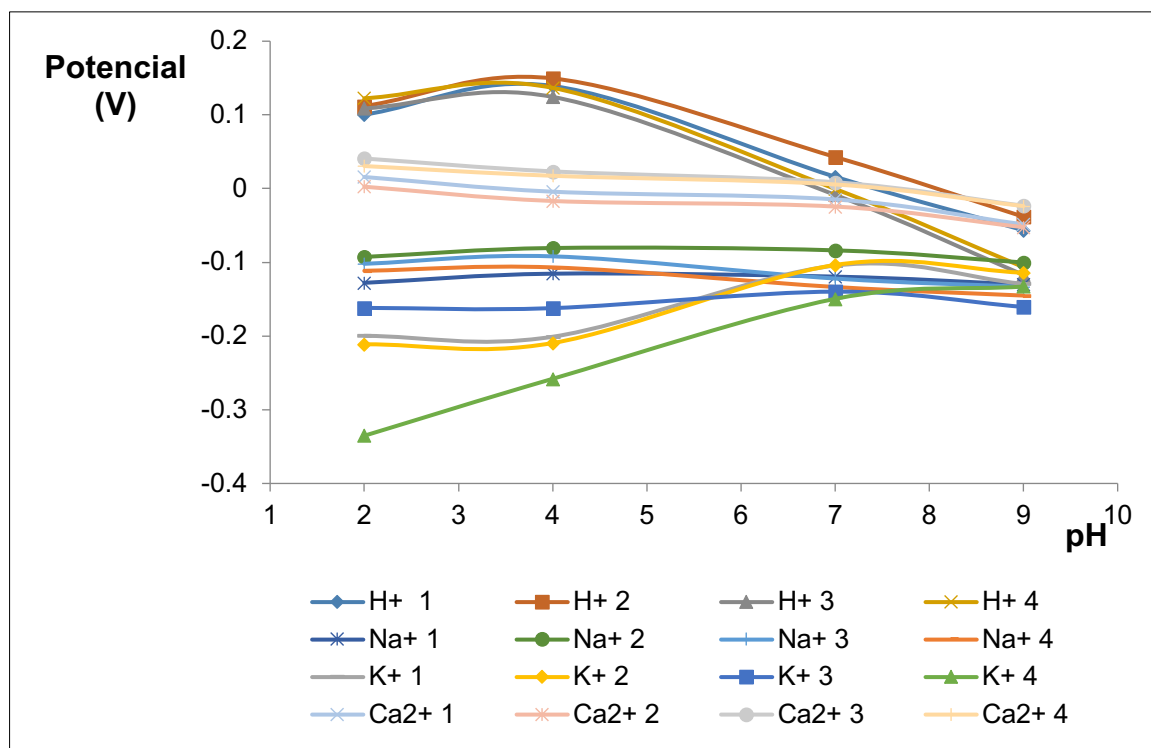


Figura 10 - Variação do potencial dos elétrodos do sistema potenciométrico de multisensores com o pH.

3.2. DESEMPENHO ANALÍTICO DOS ELÉTODOS

A Figura 11 mostra gráficos da variação do potencial em função do incremento da concentração de Ca^{2+} , na escala logarítmica decimal, das membranas seletivas ao íon H^+ (sensível a alterações de pH), Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , presentes no sistema de multisensores. Na Tabela 14 mostram-se os parâmetros obtidos da calibração do sistema de multisensores para os elétrodos que mostraram sensibilidade e zona linear na variação do potencial com o incremento da concentração de Ca^{2+} na solução analisada.

Os resultados mostram que as membranas seletivas a H^+ mostram uma variação de potencial a decrescer com o aumento da concentração de Ca^{2+} , mas, passível de ser considerada constante pois os valores de potencial expressos no gráfico apresentado na Figura 11 mostraram amplitudes inferiores a 30 mV. Situação semelhante foi obtida para as membranas seletivas de Na^+ e K^+ , embora se verifiquem flutuações inesperadas nos sinais, que se supõe terem origem em alguma influência não controlável, como por exemplo, a influência de bolhas de ar na membrana.

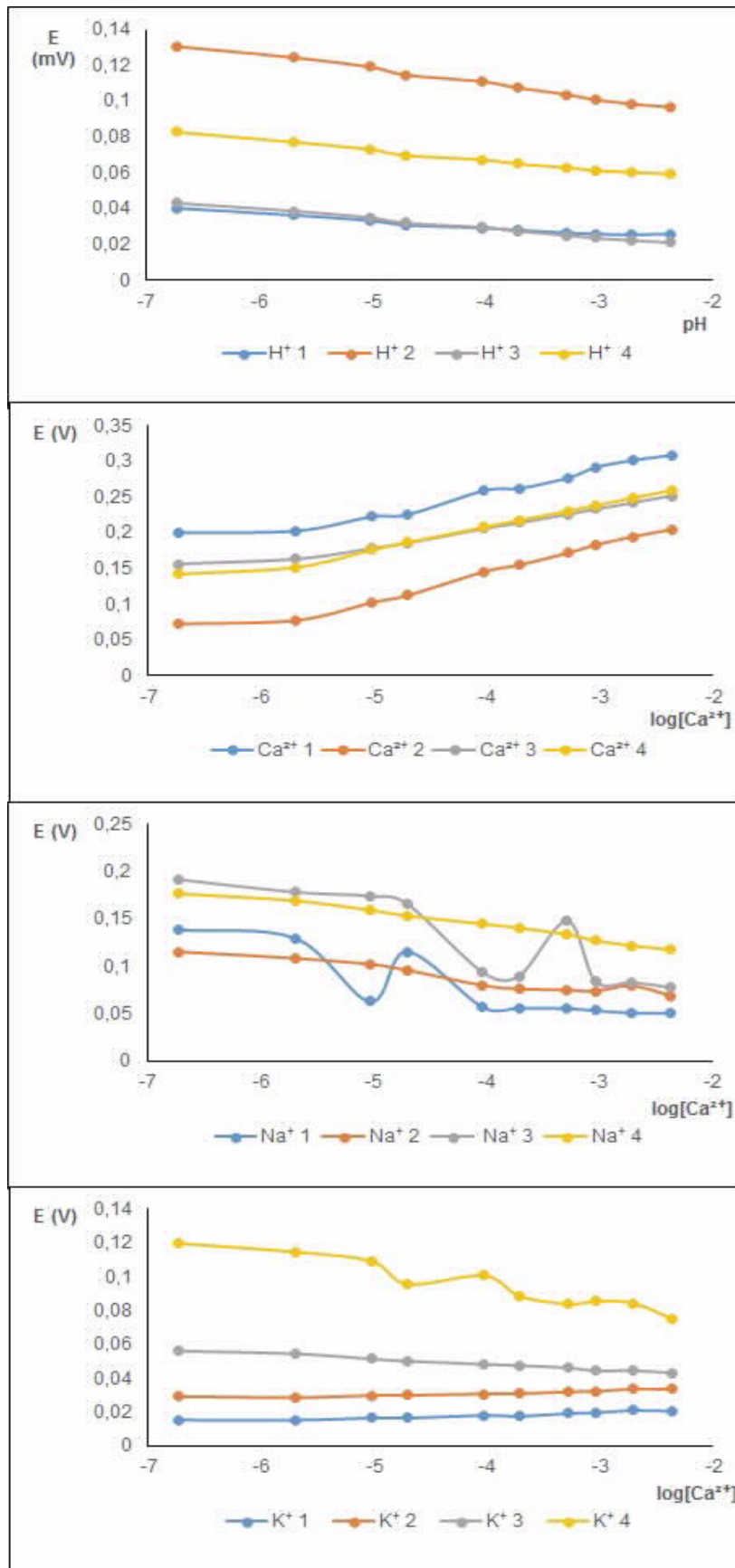


Figura 11 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de Ca^{2+} para os eléctrodos seletivos a H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Tabela 14 - Calibração do sistema de multisensores por adição de multi-padrões de Ca^{2+} .

Eléctrodo	Intervalo Dinâmico (mol/L)	Declive (V/década)	Ordenada de Origem (V/ Década)	R	Limite de Detecção
Ca^{2+} 1	$[9,4 \times 10^{-6}; 4,3 \times 10^{-3}]$	0,03429	0,39225	0,9933	$3,04 \times 10^{-6}$
Ca^{2+} 2	$[9,4 \times 10^{-6}; 4,3 \times 10^{-3}]$	0,03954	0,30149	0,9982	$2,20 \times 10^{-6}$
Ca^{2+} 3	$[9,4 \times 10^{-6}; 4,3 \times 10^{-3}]$	0,02784	0,31765	0,9999	$3,19 \times 10^{-6}$
Ca^{2+} 4	$[9,4 \times 10^{-6}; 4,3 \times 10^{-3}]$	0,03129	0,33358	1,0000	$1,38 \times 10^{-6}$

As membranas seletivas de K^+ foram as que menos variaram no sinal nestes ensaios, com amplitudes de sinal menores que 15 mV. Os 4 eléctrodos com membranas de Ca^{2+} mostraram comportamento semelhante, relação linear entre o potencial e o logaritmo decimal das concentrações de Ca^{2+} no mesmo intervalo de concentrações, com declives a variar entre 27,8 e 39,5 mV/década (em geral, superiores ao valor teórico de 29,58 mV/década para iões divalentes) e limites de deteção inferiores a $3,2 \times 10^{-6}$ mol/L. As membranas de Ca^{2+} de composição CA1 (Tabela 10) permitiram sensibilidades superiores, mas as diferenças dos resultados não são muito evidentes em relação às com composição CA2.

Na Figura 12 apresentam-se os gráficos da variação do potencial em função da concentração de Na^+ , na escala logarítmica decimal, das membranas seletivas ao ião H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , presentes no sistema de multisensores. Na Tabela 15 mostram-se os parâmetros obtidos da calibração do sistema de multisensores para os eléctrodos que mostraram sensibilidade e zona linear na variação do potencial com o incremento da concentração de Na^+ na solução analisada.

Neste estudo, os eléctrodos com membranas seletivas a H^+ mantiveram um sinal muito estável na variação da concentração de Na^+ , com desvios padrões relativos percentuais inferiores a 4,1 % (amplitudes menores que 4,7 mV). Os sinais das membranas seletivas de Ca^{2+} mostraram pequena variação para concentrações de Na^+ inferiores a 10^{-3} mol/L, tendo posteriormente um acentuado decréscimo com o aumento da concentração. Nos eléctrodos com membranas seletivas de K^+ , o sinal manteve-se praticamente constante até a concentração de Na^+ atingir o valor de 10^{-2} mol/L, a partir da qual o sinal cresceu de forma linear com o logaritmo decimal da concentração de Na^+ .

Os eléctrodos com membranas seletivas de Na^+ mostraram sensibilidade às concentrações de Na^+ a partir da concentração de 10^{-3} mol/L.

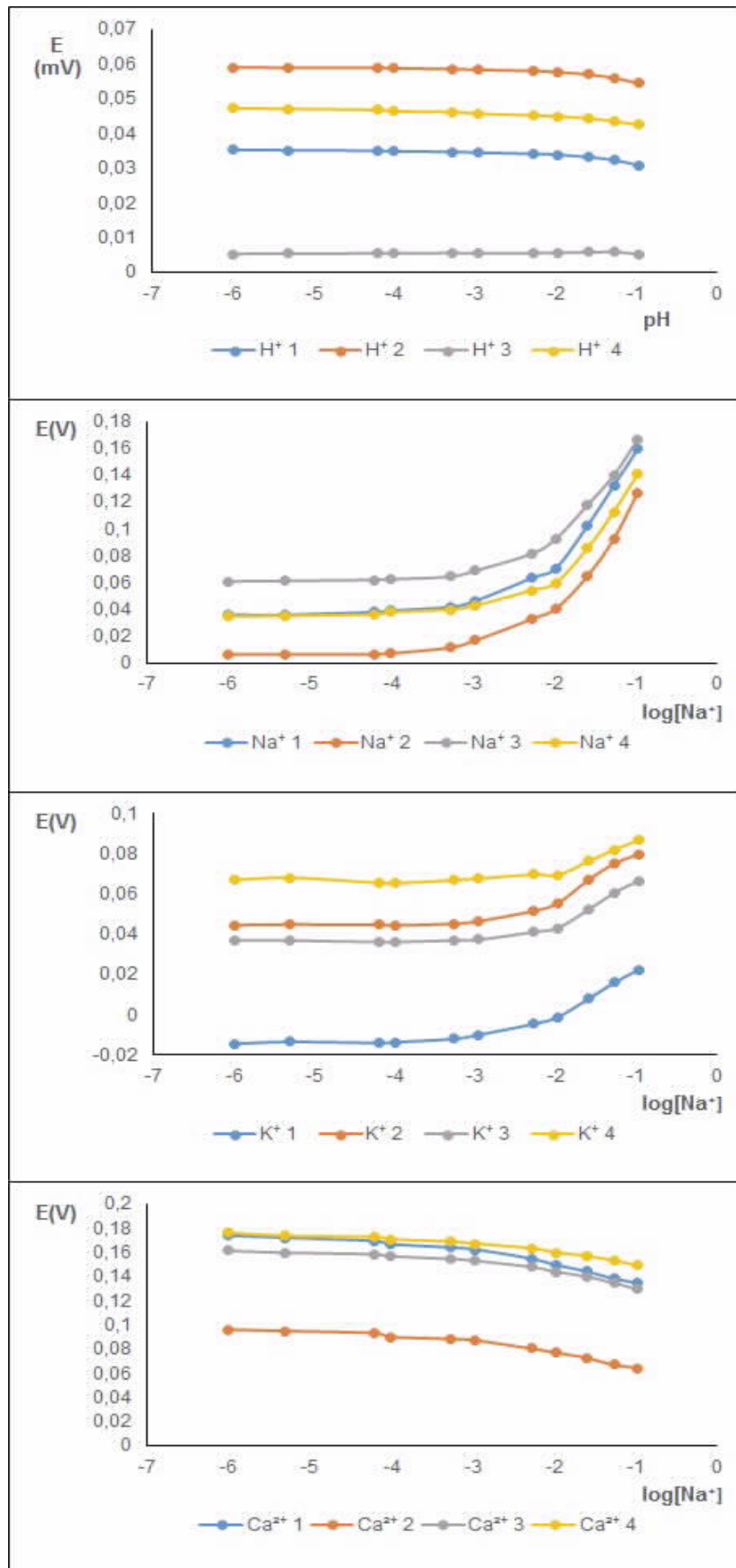


Figura 12 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de Na^+ para os eléctrodos seletivos a H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

Tabela 15 - Calibração do sistema de multisensores por adição de multi-padrões de Na⁺.

Eléctrodo	Intervalo Dinâmico (mol/L)	Declive (V/década)	Ordenada de Origem (V/década)	R	Limite de Detecção
Na ⁺ 1	[1,06x10 ⁻² ; 1,08x10 ⁻¹]	0,08852	0,24424057	0,999	4,93 x10 ⁻³
Na ⁺ 2	[1,06x10 ⁻² ; 1,08x10 ⁻¹]	0,08506	0,98848877	0,990	4,77 x10 ⁻³
Na ⁺ 3	[1,06x10 ⁻² ; 1,08x10 ⁻¹]	0,07293	1,39253969	0,997	4,41 x10 ⁻³
Na ⁺ 4	[1,06x10 ⁻² ; 1,08x10 ⁻¹]	0,08058	0,54860721	0,996	6,11 x10 ⁻³

Os declives das calibrações são superiores a 72,9 mV/década, indicativo de se tratarem de eléctrodos supra-nernstianos (valor teórico de 59,16 mV/década para eléctrodos seletivos a iões monovalentes) e os limites de deteção inferiores a 6,1x10⁻³ mol/L. As membranas de Na⁺ de composição NA1 permitiram sensibilidades superiores às da composição NA2.

A Figura 13 mostra o comportamento dos eléctrodos do sistema de multisensores à variação da concentração de K⁺, com representações individuais para os grupos de eléctrodos com membranas seletivas a H⁺, Na⁺, K⁺ e Ca²⁺. A Tabela 16 apresenta os resultados da calibração dos eléctrodos que mostraram sensibilidade e uma zona linear de variação do potencial com o incremento da concentração de K⁺ na solução analisada.

Neste teste verificou-se que os sinais dos eléctrodos com membranas seletivas a H⁺ e Ca²⁺ tiveram pouca variação devido aos incrementos da concentração de K⁺ (desvios padrões relativos percentuais inferiores a 10%, associados a amplitudes de sinal inferiores a 13 mV). Os eléctrodos com membranas seletivas a Na⁺ mostraram estabilidade no sinal até à concentração de 1x10⁻³ mol/L de K⁺, seguindo-se, com o incremento da concentração de K⁺, de um crescimento do sinal com uma curvatura acentuada que, só no eléctrodo Na⁺ 2 se considerou haver uma resposta linear (para valores superiores a 2,4x10⁻² mol/L de K⁺). Os eléctrodos com membranas seletivas a K⁺ mostraram limites de deteção inferiores a 1,6x10⁻⁴ mol/L de K⁺, verificando-se limites mais baixos com as membranas de composição K2. Nos outros parâmetros da calibração (Tabela 16) há variação que não permite tirar uma conclusão evidente pois, de forma geral, o intervalo dinâmico definido é igual para os 4 eléctrodos e os declives são baixos em relação ao teórico (declives experimentais menores que 48,5 mV/década; declive teórico para ião monovalente igual a 59,16 mV/década).

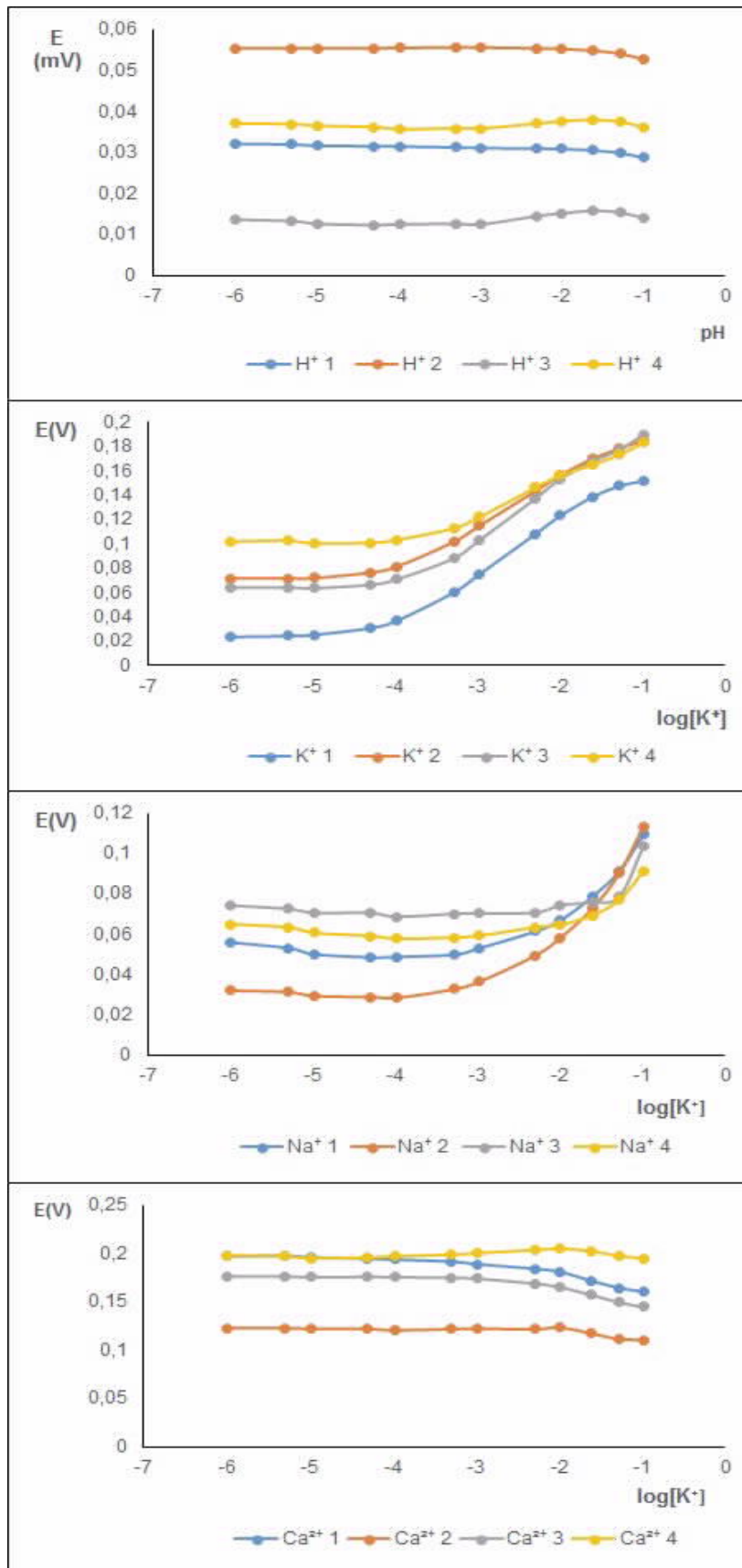


Figura 13 - Representação gráfica do potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração de K⁺ para os eléctrodos de pH e selectivos a Na⁺, K⁺ e Ca²⁺.

Tabela 16 - Parâmetros da calibração do sistema de multi-sensores por adição de multi-padrões de K^+ .

Eléctrodo	Intervalo Dinâmico (mol/L)	Declive (V/década)	Ordenada de Origem (V/década)	R	Limite de Detecção
Na ⁺ 2	[2,45x10 ⁻² ; 1,03x10 ⁻¹]	0,065326	0,176390742	0,994	4,82 x10 ⁻³
K ⁺ 1	[5,13x10 ⁻⁴ ; 2,45x10 ⁻²]	0,04733	0,216107615	0,999	9,87 x10 ⁻⁵
K ⁺ 2	[5,13x10 ⁻⁴ ; 2,45x10 ⁻²]	0,04107	0,237221309	0,999	9,39 x10 ⁻⁵
K ⁺ 3	[5,13x10 ⁻⁴ ; 2,45x10 ⁻²]	0,04843	0,247771587	0,999	1,55 x10 ⁻⁴
K ⁺ 4	[5,13x10 ⁻⁴ ; 2,45x10 ⁻²]	0,03216	0,218682381	0,998	1,98 x10 ⁻⁴

Os resultados apresentados mostram que os eléctrodos de membranas seletivas a iões usados neste trabalho mostram intervalos dinâmicos e sensibilidades de análise diferentes para os respetivos iões, dificultando o trabalho a seguir apresentado de análise simultânea de Ca^{2+} , K^+ e Na^+ em águas naturais.

Parte do trabalho experimental incidiu na otimização das concentrações destes iões nas soluções padrão de adição para estabelecer um único procedimento analítico em três tipos de águas naturais: água potável (rede pública ou comercial); água de rio; água de mar.

3.3. ANÁLISE DE ÁGUAS NATURAIS COM POTENCIOMETRIA

A análise simultânea de Ca^{2+} , K^+ e Na^+ em águas naturais foi efetuada usando a calibração pelo método da adição de padrão. Neste procedimento decidiu-se usar duas soluções padrão para assegurar variações desiguais na concentração de Na^+ e K^+ , o que poderá ter contribuído para uma maior variabilidade nos dados (Padrão 1: $[Ca^{2+}] = 0,0780$ mol/L, $[K^+] = 0,100$ mol/L e $[Na^+] = 0,100$ mol/L; Padrão 2: $[Ca^{2+}] = 0,0780$ mol/L, $[K^+] = 0,0501$ mol/L e $[Na^+] = 0,150$ mol/L).

O primeiro teste consistiu na análise de uma solução de referência, solução preparada no laboratório, com as concentrações: $[Ca^{2+}] = 2,40 \times 10^{-5}$ mol/L (096 mg/L), $[K^+] = 4,01 \times 10^{-5}$ mol/L (1,57 mg/L) e $[Na^+] = 8,01 \times 10^{-5}$ mol/L (1,84 mg/L). A 50 mL da solução de referência adicionaram-se volumes destas duas soluções: 1,0 mL de Padrão 1; 1,5 mL de Padrão 2; 2,0 mL de Padrão 1; 2,5 mL de Padrão 2. Na Figura

14 mostra-se um exemplo típico do incremento do sinal obtido nos elétrodos com membranas seletivas ao K^+ após adição das soluções padrão à solução de referência. Após a estabilização do sinal em cada adição da solução de padrão, obtinha-se o valor de potencial para cada elétrodo testado. O objetivo foi obter os declives de resposta de cada elétrodo da relação potencial (V) em função do logaritmo decimal da concentração do respectivo ião, a que mostra seletividade. Por exemplo, na Figura 15 mostram-se as retas de calibração obtidas com este procedimento para os elétrodos de membranas seletivas a K^+ , onde se pode verificar uma tendência linear evidente em todos os pontos experimentais obtidos. Esta figura mostrou a situação típica encontrada nas análises efetuadas, onde não foi possível obter linearidade em todo o intervalo de concentrações testadas para todos os elétrodos (verificar os elétrodos de K^+ 3 e K^+ 4 com valores de coeficiente de correlação de 0,98).

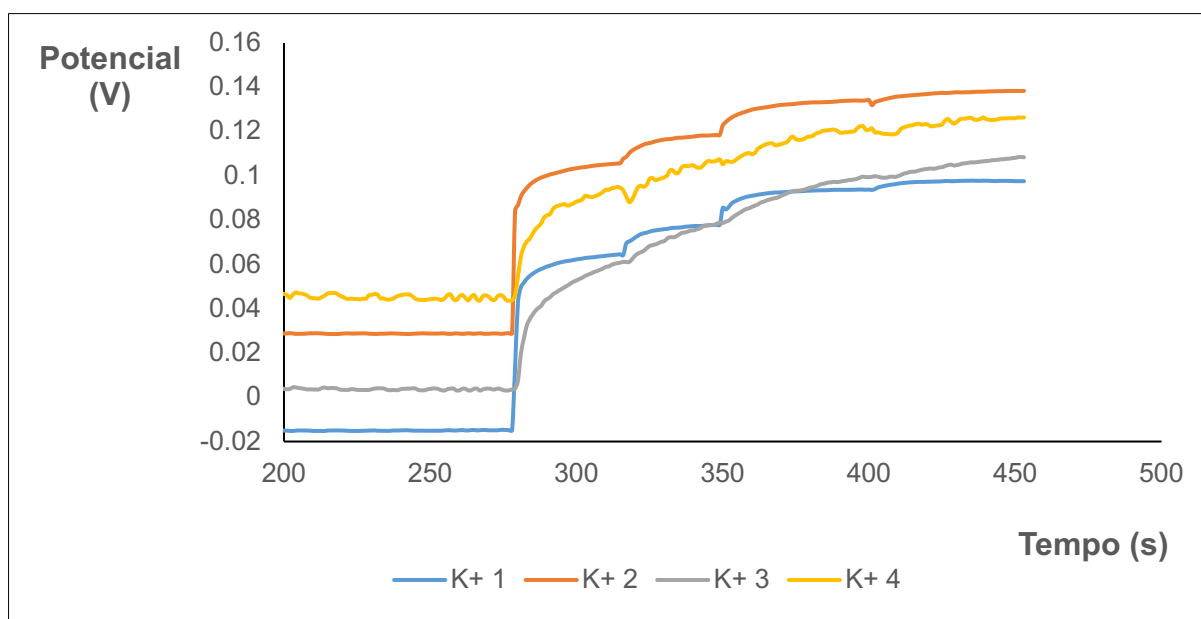


Figura 14 - Incremento do sinal dos elétrodos com membranas seletivas a K^+ por adição das soluções padrão à solução de referência

Esta situação deveu-se ao fato de se estar a trabalhar na zona de concentrações entre o limite de deteção e de quantificação, exceto no caso da análise de K^+ . Como procedimento geral, a calibração por adição padrão foi feita com os três primeiros pontos. Isto é evidente considerando os declives obtidos para os testes efetuados para análise do Na^+ e Ca^{2+} que variaram entre 0,0085 e 0,0110 V/década,

enquanto que nos de K⁺, os declives variaram entre 0,029 e 0,045 V/década (maior sensibilidade para os elétrodos K⁺ 1 e K⁺ 2, Figura 15).

Os resultados anteriores mostraram que é possível analisar os três íões em simultâneo na solução de referência, mas nas análises às amostras de água natural obteve-se uma variação nos resultados que não corresponderam ao esperado, pois apresentaram erros demasiado elevados (exatidão e precisão más).

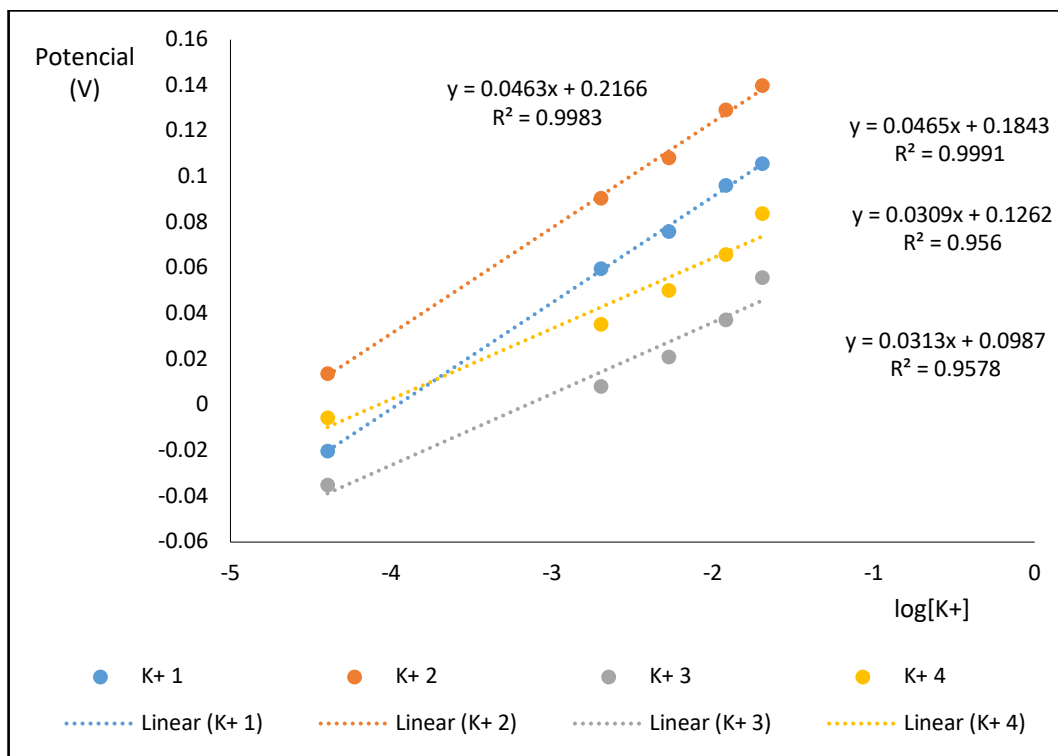


Figura 15 - Calibração dos elétrodos com membranas seletivas a K⁺ por adição das soluções padrão à solução de referência.

Estas variações não podem ser justificadas pela alteração do pH nas soluções pois, os elétrodos com membranas seletivas a H⁺ mostraram que nas adições das soluções padrão não ocorreram variações elevadas no sinal, considerando que o potencial variou menos de 4 % do seu valor inicial, como era esperado, pois, todas as soluções envolvidas tinham a solução tampão Tris. A Figura 16 mostra uma das complicações analíticas obtidas, que é a diminuição do sinal com a adição da solução padrão para a análise do cálcio. Este fato mostra que a matriz das águas naturais interferem na metodologia aplicada, inferindo-se que se tratam de efeitos de formação de complexos. Uma possível reação seria a de formação do complexo $[CaCl_4]^{2-}$ na

solução aquosa, diminuindo a concentração livre do Ca^{2+} , que é a espécie medida nos elétrodos de membrana seletiva de cálcio.

Também, da análise dos resultados globais, verificou-se que o fator com maior impacto nos resultados foi o valor do declive, que foi fixado na equação usada para o cálculo da concentração do ião em cada amostra (equação 7). Ou seja, para uma análise exata e precisa em amostras de águas naturais é necessário que o declive do eletrodo seja o mais estável possível.

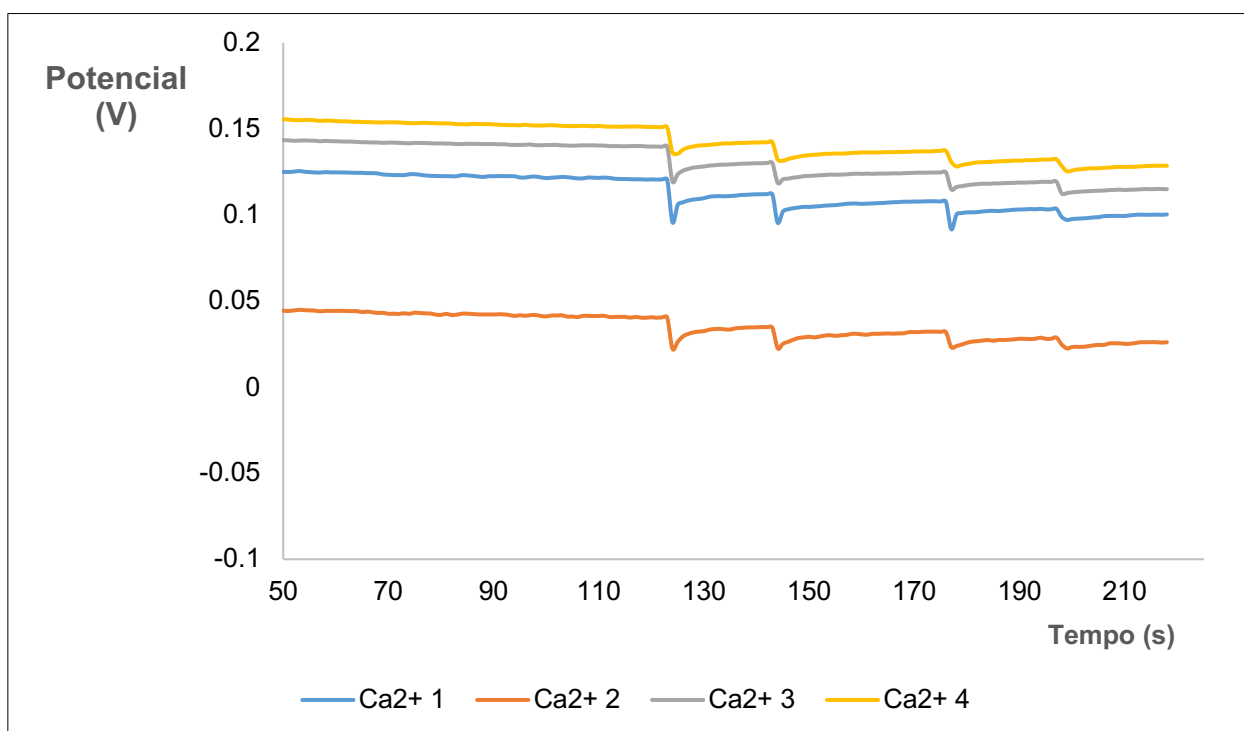


Figura 16 - Incremento do sinal dos elétrodos com membranas seletivas a K^+ por adição das soluções padrão à amostra de água do rio Ferverença.

Considerando esta situação, apresentam-se os resultados globais obtidos da análise às águas naturais, pelos elétrodos representativos de cada membrana seletiva aos iões estudados, selecionando-se os que mostraram serem coerentes nas análises (Tabela 17). De realçar, que os resultados estão expressos na forma de intervalo por causa dos elevados erros obtidos e, por isso, com precisões pouco satisfatórias nos ensaio efetuados para cada eletrodo.

trabalho Tabela 17 - Resultados das análises potenciométricas em águas naturais apresentadas neste

Amostras	[Ca²⁺], mg/L	[K⁺], mg/L	[Na⁺], mg/L
Mar (Apúlia)		562 ; 1283	767 ; 977
Mar (Leça)		708 ; 1098	438 ; 553
Rio (Fervença)		0,99 ; 1,50	11,8 ; 54,7
Furo (Bragança)		1,14 ; 2,52	0,76 ; 1,96
Água comercial 1		1,31 ; 11,1	5,26 ; 8,29
Água comercial 2		0,74 ; 3,12	5,22 ; 10,5
Água comercial 3		1,21 ; 6,23	7,61 ; 16,2

No caso dos elétrodos de membrana seletiva de Ca²⁺ não foi possível coligir dados devido à situação referida anteriormente (ver Figura 16).

Embora se tenha salientado a falta de confiança nestes resultados analíticos por falta de precisão em todos os elétrodos testados, é possível considerar que há possibilidade de se usar esta metodologia na análise simultânea de iões com um sistema potenciométrico de multisensores mas, mas com necessidade de efetuar mais trabalho de investigação para otimizar o procedimento. Principalmente, podem-se considerar três orientações nas quais o trabalho futuro deve incidir:

- otimização da composição das membranas seletivas a iões de modo a diminuir o limite de deteção, uma vez que permitiria usar soluções padrão de adição com concentrações menores às usadas (principalmente, para os iões K⁺ e Na⁺) de forma a não incrementar em demasia o sinal da amostra; evitaria problemas de alterações significativas na matriz original e, por isso, garantiria maior estabilidade ao nível do declive da relação sinal vs. logaritmo decimal da concentração do respetivo ião.
- composição da solução tampão, considerando a possibilidade de incluir outros sais que possam reduzir/eliminar interferências entre possíveis compostos presentes na matriz de uma água natural e o Ca²⁺, de forma a garantir que o ião cálcio está na sua forma livre e não complexa com espécies presentes nas matrizes das amostras. Esta possibilidade justifica os maus resultados obtidos na análise deste ião nas amostras de águas naturais.

- concentração dos íons nas soluções de adição de padrão para garantir que os incrementos nos sinais do eletrodo após as adições destas soluções às amostras, permitam a representatividade do declive que foi obtido com a solução de referência.

De salientar que neste trabalho, também se verificou a necessidade de selecionar o sal de cálcio e de potássio mais adequado (usaram-se CaSO_4 e KNO_3), pois verificou-se que nos ensaios onde foram usados os sais de CaCl_2 e KH_2PO_4 havia quer interferência do anião Cl^- na análise do Ca^{2+} , por efeitos de complexação entre os dois íons, quer alteração do pH da solução analisada contribuindo para interferência no sinais dos eletrodos do sistema potenciométrico de multisensores.

3.4. ANÁLISE DE ÁGUAS NATURAIS COM ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria de absorção atômica e a espectrofotometria de emissão atômica foram usadas como métodos de referência para a análise dos íons de interesse neste trabalho. O íon cálcio foi analisado pelo primeiro método e os íons monovalentes, potássio e sódio, pelo segundo.

Na análise do Ca^{2+} usaram-se 7 soluções padrão de calibração de concentrações a variar entre 0,26 e 5,60 mg/L de Ca^{2+} . A reta de calibração, da relação do sinal absorvância em função da concentração de Ca^{2+} , apresentou um declive de 0,058, uma ordenada de origem de 0,0017 e um coeficiente de correlação superior a 0,999.

A calibração do equipamento para a análise de íon K^+ foi efetuada com 7 soluções padrão preparadas com concentrações a variar entre 0,23 e 5,2 mg/L, tendo-se obtido uma curva de calibração de traduzida pela expressão,

$$\text{Emissão} = -1304 \times C^2 + 13967 \times C + 1999,5,$$

com um ajuste traduzido por um coeficiente de correlação de valor 0,996.

Para a análise do Na^+ usaram-se 5 soluções padrão de concentrações entre 0,50 e 2,60 mg/L, que permitiu obter uma curva de calibração definida pela expressão,

$$\text{Emissão} = -2709,8 \times C^2 + 15173 \times C + 570,8,$$

com um coeficiente de correção de 0,997.

Na Tabela 18 mostram-se os resultados das análises por espectrofotometria de absorção atômica ou emissão atômica ao Ca^{2+} , K^+ e Na^+ nas águas de mar e potáveis comerciais amostradas para este trabalho. As restantes 2 amostras em falta irão ser analisadas no futuro próximo.

Estes resultados estão de acordo com dados apresentados em outros trabalhos para águas potáveis, não ultrapassando os valores limites de vários países (Gray, 1994), tal como para a água de mar (Libes, 2009).

Tabela 18 - Resultados das análises espectrofotométrias em águas naturais apresentadas neste trabalho

Amostras	$[\text{Ca}^{2+}]$, mg/L	$[\text{K}^+]$, mg/L	$[\text{Na}^+]$, mg/L
Mar (Apúlia)	65±2	1245±5	641±18
Mar (Leça)	48±4	1113±94	436±15
Água comercial 1	5,5±0,2	1,10±0,03	9,7±0,3
Água comercial 2	4,8±0,2	1,08±0,03	9,2±0,3
Água comercial 3	0,85±0,06	0,99±0,01	8,0±0,2

4. CONCLUSÕES

O trabalho consistiu em testar um sistema potenciometrico de multisensores construído em laboratório, usando um suporte cilíndrico de acrílico e contatos condutores elétricos de compósito de grafite, para servir de suporte a membranas poliméricas seletivas a iões (H^+ , Ca^{2+} , K^+ e Na^+). Todo este processo foi novo e aplicado pela primeira vez, tendo exigido a otimização quer da forma de construção do sistema de multisensores quer da composição idela da mistura da resina epoxilica e carbono (compósito de carbono), para garantir boa condução do sinal elétrico.

Os testes e veriicação da influência da concentração de cada ião testado em cada eléctrodo do sistema de multisensores mostrou que a condução do sinal era aceitável pois as membranas poliméricas seletivas aos iões mostraram variações do eu potencial de membrana quando na presença de diferentes concentrações do respectivo ião. As sensibilidades obtidas em relação ao valor teórico da equação de Nernst, declive da relação linear do potencial em função do logaritmo decimal da concentração do ião, foram: eléctrodos com membranas seletivas a Ca^{2+} apresentaram declives, em geral, superiores ao valor teórico de 29,58 mV/década para iões divalentes; eléctrodos com membranas seletivas a K^+ mostraram declives menores que 48,5 mV/década (declive teórico para ião monovalente é de 59,16 mV/década); eléctrodos com membranas seletivas a Na^+ evidenciaram declives de calibração superiores a 72 mV/década, indicativo de se tratarem de eléctrodos supra-nernstianos.

Embora, a sensibilidade seja importante para a análise química, outro fator, considerado o mais relevante para este trabalho foi o do intervalo dinâmico, verificando-se que os eléctrodos de Ca^{2+} foram os que apresentaram maior intervalo, seguido dos seletivos a K^+ e, por fim, os de Na^+ com o menor intervalo dinâmico. Devido ao intervalo dinâmico não ser semelhante entre os eléctrodos, obtiveram-se problemas de quantificação, ao nível da precisão, mesmo quando se aplicou o método de calibração por adição de padrão. Outra situação encontrada nos ensaios efetuados foi a influência da matriz das águas naturais na análise do Ca^{2+} .

Considerando estes aspetos que influenciaram globalmente, de forma negativa, os resultados obtidos neste trabalho, o trabalho futuro para o desenvolvimento de uma ferramenta que permita a análise simultânea de vários iões em águas naturais deve incidir na otimização da composição das membranas

seletivas a iões de modo a incrementar o intervalo dinâmico de aplicação (menores limites de deteção), na composição da solução de fundo iónico para evitar possíveis interferências da matriz de uma solução no sinal do eléctrodo e na concentração da(s) solução(ões) de adição de padrão para garantir uma correta quantificação pelo método de calibração por adição de padrão.

REFERÊNCIAS

- Alves, N. P., (2011). Espectrofotometria Atômica: São Paulo: CRQ-IV.
- Alves, N. P., (2010). Medição de pH e Íons por Potenciometria São José dos Campos: CRQ-IV.
- Amarchand, S.; Menon, S.K.; Agrawal, Y.K. (1996). Water hardness determination using Mg(II) ion selective electrode. Indian Journal of Chemical Technology 5, 99-103.
- ANA – Agência Nacional de águas. (2012). Hidrologia Básica. Em: Hidrologia e Qualidade da água. Apostila. Unidade 1. Brasil.
- APIAM (Associação Portuguesa dos industriais de águas minerais naturais e de nascente). (2014). Definições e características. Disponível em < www.apiam.pt.> Acesso em: 16 fev. 2018.
- Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; WELZ, B.; Heitmann, U., (2005). Fundamentos da Espectrometria de Absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. Revista Analytical. v. 18, p. 58-67.
- Brasil (2006). “Vigilância e Controle da Qualidade da Água Para Consumo Humano”. Ministério da Saúde, Brasília-DF. Disponível em: < <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes>> Acesso em 16 de fev. de 2018.
- Christian G. D. (1986). Analytical Chemistry. 4ed John Wiley & Sons. Hong Kong.
- Clark R., Hakim S., Ostfeld A., (2011). Handbook of Water and Wastewater Systems Protection, Springer Science+Business Media, LLC, ISBN 978-1-4614-0188-9
- Clesceri L., Greenberg A., Eaton A., (Eds). (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association (APHA). American Water Works Association (AWWA). Water Environment Federation (WEF). Washington, D. C. ISBN: 978-0875532356.

- Collins, C. H., (1997). Princípios Básicos de Cromatografia. In: Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. (Org.). Introdução a métodos cromatográficos. 7. ed. Campinas - São Paulo: Editora da Unicamp, 1997. Cap. 1. p. 11-28. (Manuais). ISBN: 852680164-3.
- Cunha, A., Pereira, L., Santos, M., Ribeiro, M., Marrana, R., (2009). Disponibilidade de Água Doce: Haverá água doce suficiente para as necessidades humanas deste planeta? Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto.
- Decreto- Lei 236/98, de 1 de agosto, Diário da república — I Série-A Nº 176. Portugal, 1998.
- Degani, A. L. G; Cass, Q. B.; Vieira, Paulo C.(1998). Cromatografia: Um breve histórico. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 7, n. 7, p.21-25, maio 1998.
- DeZuane J., (1997). Handbook of Drinking Water Quality, John Wiley & Sons, Inc, NY, EUA, ISBN: 0-471-28789-X.
- Dunne R., (2012). Water Water Everywhere and not a Drop to Drink, Nor do I Know its Whereabouts, in Water in Mineral Processing (Drelich J., (ed.), First International Symposium on Water in Mineral Processing, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA, ISBN 978-0-87335-349-6.
- Funasa, 2014. Manual de Controle da Qualidade da Água para técnicos que trabalham em ETAS. Prod: Lira. O. De O. Ministério da Saúde: Brasília-DF.
- Gray, N. F. (1994). Drinking Water Quality – Problems and Solutions, by N. F. Gray. Published by John Wiley and Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex P019 1UD England. 1994.
- Gray, N. F. (2008). Drinking Water Quality: Problems and Solutions. 2. ed. Dublin: Cambridge University Press, 2008. 520 p. (ISBN: 9780511805387).
- Instituto Geológico e Mineiro (2001). Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro. Instituto Geológico e Mineiro. Ciência Viva, 24p. Disponível em: http://www.Ineg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/agua_subterranea . Acesso em 13 de fev. 2018.

- ISO, (1994). Water Quality. ISO Standards Compendium. 1ed, Vol 1 – General. 299p. France.
- Lindner, E.; Pendley, B. D. (2013). A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: An analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial. In: *Analytica Chimica Acta*. Memphis 1-13p
- Lins, F. A. F; (2008). Panorama das Rochas e Mineirais Industriais no Brasil. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F.;(2008). *Rochas & Mineirais Industriais: Usos e Especificações..* 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem. Cap. 1. p. 3-23.
- Libes, S. (2009). Introduction to Marine Biogeochemistry. 2.ed. College f Natural and Applied Sciences. Coastal Carolina University. Conway, South Carolina. Elsevier, ISBN: 978-0-12-088530-5
- Loureiro, F. E. L; Monte, M. B. de M.; Nascimento, M; (2008). Agromineirais - Fosfato. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F.;(2008). *Rochas & Mineirais Industriais: Usos e Especificações..* 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem. Cap. 7. p. 141-174.
- Maj-Zurawska; M.; Rouilly, M.; Morf, W.E.; Simon, W. (1989). Determination of magnesium and calcium in water with ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta* 218, 47-59.
- Meier, P.C.; Erne, D.; Cimerman, Z.; Ammann, D.; Simon, W. (1976). Direct Potentiometric Water Hardness Determination Using Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.* 48 (7), pp 1051–1056.
- MMA – Ministério do Meio Ambiente, (2005). Água: Um recurso cada vez mais ameaçado. Em: *Consumo sustentável: Manual de educação*. Brasília: Consumers International/ MMA/ MEC/ IDEC. P 25-40.
- Nascimento, M; Monte, M. B. de M.; Loureiro, F. E. L. (2008). Agromineirais - Potássio. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F.;(2008). *Rochas & Mineirais Industriais: Usos e Especificações..* 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem. Cap. 8. p. 175-203.
- OpenLearn, 2016. Water and human health. The open university.

- Pacheco. P., (2008). Água destinada ao consumo Humano: Riscos para a Saúde humana resultantes da exposição ao sódio. Nota Técnica. Departamento de Saúde Pública, Ministério da Saúde, Governo de Portugal.
- Portugal, (2017). Decreto - Lei nº 235. Decreto-lei: Ambiente. Diário da República, Lisboa. n. 1522017, p. 6555-6576.
- Portugal, (2007). Decreto de Lei nº 306, de 2007. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Portugal, 27 ago. 2007.
- POTAFOS, (1996). Nutrifatos: Informação Agrônômica Sobre Nutrientes Para as Culturas. Arquivo do agrônomo. 10ed. Piracicaba / SP. Disponível em: < <http://brasil.ipni.net/> > Acesso em 16 de fev. 2018.
- Sekerka, I.; Lechner, J.F. (1974). Simultaneous Determination of Sodium, Potassium, and Ammonium Ions by Automated Direct Potentiometry. Analytical Letters 7, 463-472
- Silva Jr. A. I. Da.; Bidart. M. F.; Casella. R. J (2011). Absorção Atômica. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro.
- Skoog, D. A; West D. M; Holler, F. J; Crouch, S. R., (2006). Fundamento da Química Analítica. 8. ed. Thomson, 2006. 1124 p.
- Spadaro. A. C. C., (1997). Cromatografia por troca iônica. In: Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. (Org.). Introdução a métodos cromatográficos.7. ed. Campinas - São Paulo: Editara da Unicamp, 1997. Cap. 5. p. 71-94. (Manuais). ISBN: 852680164.
- Twort. A. C., Ratnayaka. D. D., Brandt. M.J (2000). Water Supply. 15ed. USA. 725p. ISBN: 978-0-340-72018-9.
- Unesco (2015). Água para um mundo sustentável: Sumário Executivo. Colombella: Programa de Avaliação Mundial da água das Nações Unidas, Divisão de Ciências Hídricas.
- UNESP, Universidade Estadual Paulista. (2005). Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio..

- Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Di Natale, C.; D'Amico, A. (2005). Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids, *Pure and Applied Chemistry* 77(11), 1965-1983.
- Williams T. R., (1996). *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. The Perkin-Elmer Corporation. USA.
- WHO – World Health Organization, (1979). Sodium, chlorides and conductivity in drinking water. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 1979 (EURO Reports and Studies No. 2).
- WHO – World Health Organization, UNEP (1996). *Water Quality Monitoring – A practical Guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. ISBN: 0419223207. United Nations Environment Programme and the World Health Organization.
- WHO – World Health Organization. (20013b). *Sodium in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, Geneva.
- WHO – World Health Organization. (2012) *Potassium in Drinking-water*: ISBN 9789241563550 World Health Organization, Geneva.
- WHO – World Health Organization. (2009) *Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance. Document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, Geneva.
- WHO – World Health Organization. (2011). *Hardness in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, Geneva.