

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM QUÍMICA

ALCALINIDADE TOTAL DAS ÁGUAS NATURAIS
(MONOGRAFIA)

ALUNA: JOANA LÚCIA DE ARAÚJO FERNANDES

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

1 9 8 9

ALCALINIDADE TOTAL DAS ÁGUAS NATURAIS

Monografia apresentada no Curso de Es
pecialização em Química da Universida
de Federal da Paraíba, em cumprimento
às exigências, para obtenção do grau
de Especialista.

ÁREA DE CÔNCENTRAÇÃO: Saneamento Básico

ORIENTADORA: Lúcia Maria de Araújo Lima

ALUNA: Joana Lúcia de Araújo Fernandes

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

1 9 8 9



Biblioteca Setorial do CDSA. Agosto de 2023.

Sumé - PB

Aos familiares especialmente os pais,
Luiz e Julieta, os colegas, os mes-
tres e a orientadora e a todos que di-
retamente ou indiretamente contribui-
ram para a realização desta etapa,
nossos agradecimentos.

ALCALINIDADE TOTAL DAS ÁGUAS NATURAIS

Joana Lúcia de Araújo Fernandes

Monografia apresentada em: _____

ORIENTADORA

COMPONENTE DA BANCA

COMPONENTE DA BANCA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

1 9 8 9

S U M Á R I O

PÁGINAS

CAPÍTULO I

1.0 - A ALCALINIDADE TOTAL DE ÁGURAS NATURAIS.....	01
1.1 - Conceituação de Alcalinidade.....	01

CAPÍTULO II

2.0 - MODELAÇÃO DO SISTEMA CARBÔNICO.....	07
---	----

CAPÍTULO III

3.0 - DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL.....	13
3.1 / Método Convencional Colorimétrico.....	13
3.1.1 - Metodologia Experimental.....	17
3.2 - Método Convencional Eletrométrico.....	18
3.2.1 - Metodologia Experimental.....	20
3.3 - Titulação de Gran.....	22
3.3.1 - Metodologia Experimental.....	26

CAPÍTULO IV

4.0 - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES.....	28
5.0 - BIBLIOGRAFIA.....	31

R E S U M O

A Alcalinidade Total é um parâmetro físico-químico de grande importância na caracterização de águas naturais que vão receber tratamento químico e no controle de alguns processos de tratamento, como, o de coagulação e o de abrandamento e ainda, na prevenção da corrosão. Logo, a sua determinação torna-se importante e deve ser feita sempre que necessário e de maneira precisa.

Nos laboratórios de controle de qualidade das Estações de Tratamento de Águas são realizados testes analíticos para a determinação da Alcalinidade Total das águas, normalmente, através da aplicação dos métodos: Convencional Colorimétrico, que usa o indicador metil-orange para a indicação do ponto de equivalência, e o método Convencional Eletrométrico, onde se utiliza um medidor de pH para acompanhar a titulação de neutralização.

O presente trabalho, tem como objetivo, estudar as reações envolvidas na determinação da Alcalinidade Total das Águas Naturais e a identificação do ponto de equivalência correspondente. A partir deste estudo, propõe-se aqui, como alternativas para a determinação da Alcalinidade Total de Águas Naturais, os seguintes métodos: (a) Convencional Colorimétrico; (b) Convencional Eletrométrico e (c) Titulação de Gran, que utiliza funções matemáticas, desenvolvidas por Gran, que relacionam o pH medido com o volume de ácido forte gasto até o ponto de equivalência considerado e que permite o cálculo preciso do parâmetro Alcalinidade Total.

CAPÍTULO I

1.0 - A ALCALINIDADE TOTAL DE ÁGUAS NATURAIS:

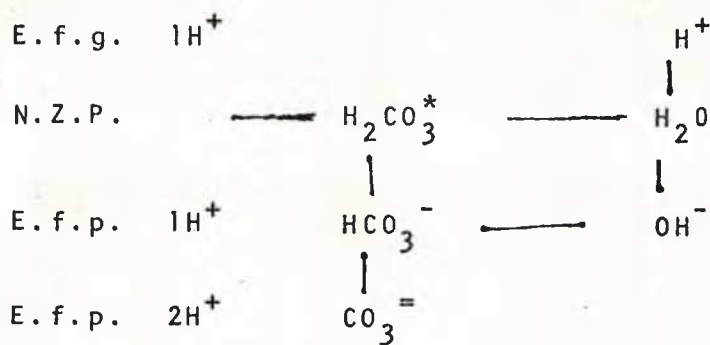
1.1 - Conceituação de Alcalinidade:

A Alcalinidade representa o teor de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos e, ocasionalmente, silicatos e fosfatos presentes na água. A Alcalinidade é comumente encontrada nas águas naturais sob a forma de carbonatos de sódio ou bicarbonatos de cálcio e magnésio. A Alcalinidade cáustica, causada por hidróxidos, é uma característica indesejável e é raramente encontrada nas águas naturais.

Para a interpretação da Alcalinidade Total, é importante que se defina o conceito de ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, que pode ser definido como sendo o ponto de pH estabelecido em uma água, quando x moles de um ácido (ou base) fraco é adicionado a um (1) litro de água pura. Os x moles.l⁻¹ se constituem na solução equivalente e o ponto de equivalência vai depender, essencialmente, da massa de ácido ou base adicionada à solução.

Como meio auxiliar para a determinação do ponto de equivalência, é utilizada aqui, a "equação do balanço de prótons"⁸. Ela envolve o conceito de níveis de prótons, onde o nível chamado de "zero próton" é definido pela espécie principal do sistema, antes da sua adição à água. No caso do sistema carbônico, $H_2CO_3^* + H_2O$, tem-se:

- Se C_T moles.l⁻¹ de CO_2 são adicionados à água pura, obtem-se:



onde:

N.Z.p = nível de zero próton

E.f.g = espécies formadas pelo ganho de...

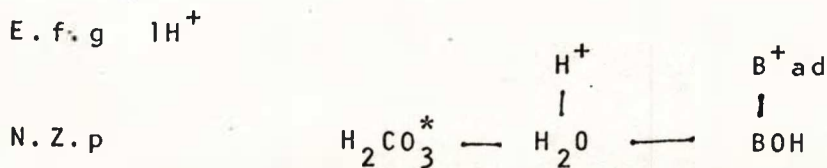
E.f.p = espécies formadas pela perda de...

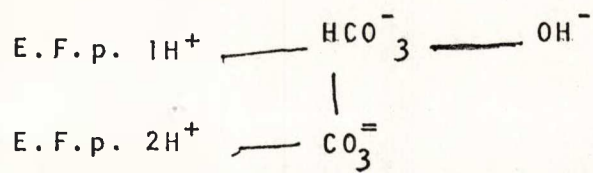
Para a eletroneutralidade da solução segue que:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{=}] \quad (1.1)$$

Esta é a solução equivalente de H_2CO_3^* e o pH estabelecido nela é denominado de ponto de equivalência de H_2CO_3^* .

Se uma base forte, do tipo BOH , é adicionada à esta solução equivalente, tem-se a seguinte equação de balanço de prótons:





onde:

B^+_{ad} = quantidade de base forte adicionada.

Igualando-se a soma das espécies que ganham H^+ com aquela das espécies que perdem H^+ , se obtém a seguinte equação:

$$[\text{H}^+] + [B^+_{ad}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (1.2)$$

daí:

$$[B^+_{ad}] = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (1.3)$$

onde:

$[B^+_{ad}]$ = concentração molar da base forte adicionada.

A base forte adicionada à solução equivalente de H_2CO_3^* é denominada de Alcalinidade de H_2CO_3^* ou Alcalinidade Total, portanto:

$$[\text{Alc}] = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[(\text{CO}_3^{=})] + [\text{OH}^-] \quad (1.4)$$

onde;

[Alc] = Alcalinidade de $H_2CO_3^*$ ou Alcalinidade Total.

A quantidade de base forte pode ser medida ao se titular a água com uma solução de ácido forte de volta ao ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$. Neste caso, a quantidade de ácido forte adicionado é igual à Alcalinidade Total.

1.2 - Importância da Determinação da Alcalinidade das Águas Naturais:

A determinação da Alcalinidade e da Acidez são importantes na caracterização da água bruta que vai receber tratamento, nos processos de abrandamento e coagulação e na prevenção da corrosão das tubulações e caldeiras.

A determinação da Alcalinidade tem sua maior importância no controle da corrosão e no tratamento da coagulação. A Alcalinidade natural de uma água é essencial ao processo de coagulação, uma vez que ela reage com o coagulante (normalmente, o sulfato de alumínio) para a formação dos flocos. Se a Alcalinidade presente é insuficiente para reagir com o coagulante, a coagulação será incompleta e recomenda-se então, adicionar Alcalinidade para completar a coagulação e para manter uma Alcalinidade suficiente para impedir que a água seja corrosiva. A Alcalinidade de carbonatos é necessária para a remoção da dureza de cálcio no processo de abrandamento. No estudo do grau de corrosividade de uma água, é importante se determinar a quantidade de CO_2 nela presente. Isto é possível, através do pH e da determinação da Alcalinidade.

Pode-se dizer, portanto, que as determinações

da Alcalinidade e suas formas, em águas naturais, são importantes para:

- a) Caracterizar uma água bruta a fim de que esta possa receber um tratamento químico adequado;
- b) Auxiliar na determinação do grau de saturação de uma água;
- c) Controlar certos processos de tratamento químico de águas, como por exemplo, os processos de coagulação e de abrandamento;
- d) Controlar e prevenir a corrosão em tubulações.

Por isso, a determinação precisa deste parâmetro é de grande importância e deve ser feita sempre que necessário, utilizando métodos analíticos que possibilitem a identificação segura do seu valor. Como foi visto anteriormente, para a determinação da Alcalinidade Total de uma água é preciso que se realize uma titulação da amostra de água com uma solução de ácido forte de concentração conhecida. O volume de ácido gasto até o ponto de equivalência, que pode ser identificado pela mudança de coloração do indicador fenolftaleína, no caso de método colorimétrico, ou pela variação do pH, no caso de métodos que utilizam um medidor de pH para o acompanhamento da reação de neutralização durante a titulação, é utilizado no cálculo do valor da Alcalinidade Total.

Neste trabalho é feito um estudo das reações envolvidas nos métodos de determinação da Alcalinidade Total de águas que contêm o sistema carbônico como seu principal sistema químico e é realizada ainda uma análise à cerca da precisão dos métodos estudados.

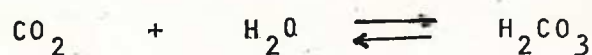
CAPÍTULO II

2.0 - MODELAÇÃO DO SISTEMA CARBÔNICO:

A modelação do sistema carbônico que, vai ser apresentada, se baseia na desenvolvida por Loewenthal e Marais (1976)⁸.

As espécies carbônicas encontradas nas águas naturais são: (a) dióxido de carbono molecularmente dissolvido, CO_2 (aq); (b) ácido carbônico, H_2CO_3 ; (c) bicarbonato, HCO_3^- e (d) carbonato, $\text{CO}_3^{=}$.

Estas espécies carbônicas, juntamente com os íons hidrogênio, H^+ , e oxidrila, OH^- , provenientes da dissociação da água, encontram-se na forma de um equilíbrio dinâmico, descrito pelas seguintes reações:



As concentrações de cada espécie dissolvida são descritas pelas seguintes equações de equilíbrio:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{eq})]} = K_a \quad (2.1)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_R \quad (2.2)$$

$$[H^+] \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = K_2 \quad (2.3)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad (2.4)$$

onde:

K_a = constante de dissociação de um ácido fraco;

K_R = primeira constante real de dissociação do sistema carbônico;

K_2 = segunda constante de dissociação do sistema carbônico;

K_w = constante de ionização da água.

Tem-se a equação que define a primeira constante de dissociação do sistema carbônico expressa em relação à concentração de ácido carbônico. No entanto, a medição dessa concentração é muito difícil, uma vez que somente uma pequena fração do CO_2 total dissolvido na água é hidrolizada sob a forma de ácido carbônico, H_2CO_3 .

Desta forma é necessário que se defina a soma das concentrações de dióxido de carbono molecularmente dissolvido e de ácido carbônico, segundo a equação do balanço de massa:

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] \quad (2.5)$$

Substituindo o valor da $CO_2(aq)$ obtido da equação (2.1) na equação (2.5), vem que:

$$[H_2CO_3^*] = K_a [H_2CO_3] + [H_2CO_3] \quad (2.6)$$

$$[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] \cdot (1 + K_a)$$

ou seja:

$$[H_2CO_3] = [H_2CO_3^*] / (1 + K_a) \quad (2.6)$$

Substituindo agora a equação (2.6) na equação (2.2), tem-se:

$$[H^+] \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_R / (1 + K_a) = K_1 \quad (2.7)$$

onde:

K_1 = primeira constante de dissociação do sistema carbônico.

Tem-se, portanto, as seguintes expressões:

$$[H^+] [HCO_2^-] / [H_2CO_3^*] = K_1 \quad (2.8)$$

$$[H^+] [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = K_2 \quad (2.9)$$

$$[H^+] [OH^-] = K_w \quad (2.10)$$

As equações (2.8), (2.9) e (2.10) representam o sistema carbônico. Porém, como existem cinco parâmetros desconhecidos, ou seja, as concentrações de $H_2CO_3^*$, HCO_3^- e $CO_3^{=}$ do sistema carbônico e as concentrações de H^+ e OH^- do sistema água, é preciso, no mínimo, cinco equações para a completa definição do sistema carbônico em solução aquosa ($H_2CO_3^* + H_2O$) sendo, portanto, necessárias mais duas equações que definam parâmetros mensuráveis e que in

corporem as espécies do sistema analisado. Uma destas é a equação de definição da concentração total das espécies carbônicas, ou seja:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}] \quad (2.11)$$

onde:

C_T = concentração total das espécies carbônicas da solução.

A outra equação a ser utilizada é dada pela definição do pH:

$$pH = -\log [H^+] \quad (2.12)$$

Agora, finalmente, tem-se o sistema carbônico, definido totalmente pelas seguintes equações:

$$[H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = K_1$$

$$[H^+] [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = K_2$$

$$[H^+] [OH^-] = K_w$$

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}]$$

$$pH = -\log [H^+]$$

Caso C_T , o pH e os valores das constantes de dissociação do sistema carbônico sejam conhecidos, é possível determinar todas as concentrações das espécies em solução. Pode-se conseguir esta determinação, teoricamente, através da utilização das equações apresentadas acima, ou, graficamente, através do dia -

grama de Bjerrum,⁸ isto é, o diagrama de $\text{pH} \times -\log [\text{espécies}]$, que permite a identificação dos pontos de equivalência do sistema sob investigação, que tem grande importância na determinação do parâmetro Alcalinidade.

O diagrama $\text{pH} \times -\log [\text{espécies}]$ ou $\text{pH} \times \text{pC}_T$, dado pela figura 2.1, representa simbolicamente, as condições de dissociação das espécies carbônicas para qualquer valor de pH .

Ponto de equivalência pode ser definido como sendo o pH estabelecido em uma água, quando x moles de um ácido (ou base) fraco é adicionado a 1 litro de água pura.

No diagrama da figura 2.1, pode-se observar a existência de três pontos de equivalência; pHe_1 , pHe_2 e pHe_3 , ou ponto de equivalência de H_2CO_3^* , ponto de equivalência de HCO_3^- e ponto de equivalência de $\text{CO}_3^{=}$, respectivamente.

Agora, se uma certa quantidade de base forte é adicionada à solução equivalente de H_2CO_3^* , o pH da solução é deslocado para um valor acima do pH do ponto de equivalência da solução, e a quantidade de base forte adicionada é denominada de Alcalinidade Total. Esta quantidade de base forte (Alcalinidade Total) adicionada, pode ser medida ao se titular a água com um ácido forte de volta ao ponto de equivalência de H_2CO_3^* . Neste caso, a quantidade de ácido forte adicionado é igual à Alcalinidade Total.

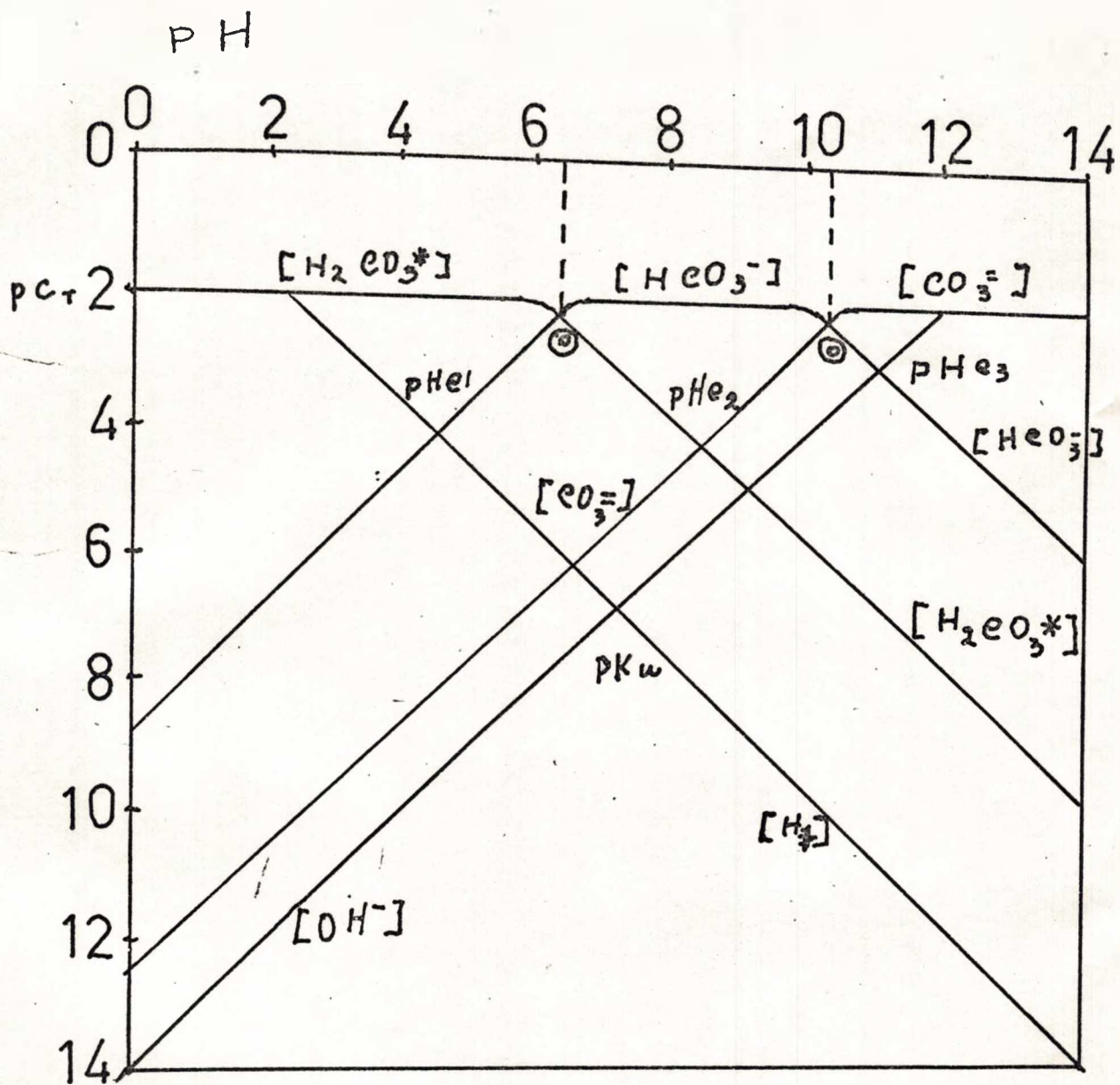


Fig. 2.1 - Distribuição das Espécies Carbônicas com o pH, para $C_T = 10^{-2}M$; $pK_1 = 6,3$; $pK_2 = 10,3$ e $T = 25^\circ C$.

CAPÍTULO III

3.0 - DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL:

A interferência na Alcalinidade das águas naturais é causada por: sabões, material de óleo e sólidos em suspensão. Para que não ocorra interferência, deve-se tomar alguns cuidados como: não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

3.1 - Método Convencional Colorimétrico:

A Alcalinidade de uma água é a sua medida de neutralização de um ácido, por isso a determinação da Alcalinidade pode também ser considerada como uma titulação de neutralização.

Quando o pH da água tem valor acima de 8,3, a titulação pode ser feita em duas fases. Na primeira fase, a titulação é conduzida até o ponto onde o indicador fenolftaleína muda de coloração, e na segunda a titulação é feita com a adição do indicador metil-orange e conduzida até um pH aproximadamente de 4,5 como demonstra o quadro abaixo.

<u>Indicadores</u>	<u>Col. Ácida</u>	<u>Col. Básica</u>	<u>Zona de Transição</u>
Fenolftaleína	Incolor	Lilás	8,0 - 10,0
Metil-orange	Vermelho	Amarela	3,1 - 4,4

A escolha do pH 8,3 como ponto final para a primeira fase da titulação foi feita observando-se a teoria que será descrita a seguir⁹.

Quando se titulam ácidos fracos com bases fortes, a característica da curva de titulação depende da natureza do ácido fraco, isto é se o ácido é monobásico ou polibásico.

O pH inicial de uma solução de ácidos fracamente ionizáveis, depende do grau de ionização desses ácidos presentes na solução.

Considerando a titulação de um ácido monobásico fraco com uma base forte, tem-se:



Pela lei de ação das massas, pode-se escrever

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (3.2)$$

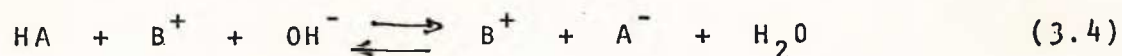
$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3.3)$$

onde:

K_a = constante de dissociação do ácido monobásico fraco, do tipo HA.

K_w = constante de dissociação da água.

Quando o ácido fraco é titulado com uma base forte, tem-se a seguinte equação de neutralização:



e o balanço de cargas será:

$$[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (3.5)$$

No princípio da titulação, tem-se apenas a solução inicial com a concentração de:

$$B^+ = 0 \quad \text{e} \quad [OH^-] \ll [H^+] \quad \text{logo:}$$

$$[H^+] \approx [A^-] \quad (3.6)$$

Substituindo-se na equação (3.2), tem-se:

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a [HA]} \quad (3.7)$$

como:

$$[HA] = C - [A^-] \quad (3.8)$$

onde:

C = concentração total das espécies ácidas:

logo:

$$[H^+] = \sqrt{K_a (C - A^-)} \quad (3.9)$$

Considerando que, no início da titulação tem-

se:

$$[A^-] \ll c \quad (3.10)$$

pode-se escrever:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} \quad (3.11)$$

Aplicando o logaritmo, tem-se:

$$-\log [H^+] = -1/2 \log K_a - 1/2 \log C \quad (3.12)$$

ou:

$$pH = -1/2 (p K_a - \log C) \quad (3.13)$$

No ponto de equivalência, tem-se que o número de equivalentes da base adicionada é igual ao número de equivalentes do ácido na solução original, então:

$$c \approx [A^-] + [OH^-] \quad (3.14a)$$

$$c - [A^-] = [OH^-] \quad (3.14b)$$

mas:

$$c - [A^-] = [HA] \quad (3.15)$$

então:

$$[HA] \approx [OH^-] = K_w / [H^+] \quad (3.16)$$

Substituindo na equação (3.7), tem-se:

$$1/[H^+] = ([A^-] / K_w K_a)^{1/2} \quad (3.17)$$

Considerando que no ponto final da tubulação tem-se:

$$[A^-] = C \quad (3.18)$$

aplicando o logarítmo, chega-se a:

$$pH = 1/2 (\log C + p K_a + p K_w) \quad (3.19)$$

Pelo traçado da curva de pH versus volume de base adicionada para ácidos fracos, pode-se notar que o ponto de inflexão da curva situa-se a um pH de aproximadamente 8,3. A fenolftaleína é o indicador que muda sua coloração nesta faixa de pH (entre 8,0 e 10,0] e, por isso, pode ser usada como o indicador do ponto de inflexão do ácido carbônico que é o ácido constituinte do sistema químico das águas naturais.

3.1.1 - Metodologia Experimental:

Os equipamentos utilizados na aplicação deste método são descritos a seguir:

- Um erlenmeyer de 250 ml para colocar o volume da amostra a ser titulada;

- um agitador magnético, para acionar uma barra de magneto revestida de teflon que se encontra dentro do erlenmeyer; e

- uma bureta pistão automática para adicionar o ácido à solução.

O procedimento experimental segue o roteiro preconizado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Seção 403, na 7, descrito a seguir:¹¹

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, adiciona-se o volume da amostra (100 ml) em um erlenmeyer. Se existe cloro residual presente na amostra, adiciona-se 0,05 ml (uma gota) de uma solução 0,1N de tiosulfato de sódio. Depois adicionam-se 2 gotas do indicador metil-orange e titula-se a solução com ácido clorídrico de concentração molar conhecida e padronizada, até a mudança de coloração do indicador.

3.2 - Método Convencional Eletrométrico

O pH da água é um parâmetro ligado às medidas de Alcalinidade e acidez e este é o princípio básico dos métodos eletrométricos de determinação da Alcalinidade e acidez de soluções.

A adição de um volume incremental de um ácido forte à uma solução contendo o sistema carbônico, vai ocasionar uma queda gradual do pH devido à capacidade de tamponação da solução. Quando a reação de neutralização se completa, não existem mais as espécies carbônicas na solução, portanto, ela perde sua capacidade de tamponação e isto leva a uma queda brusca do pH.

Portanto, quando se adicionam pequenas quantidades de um ácido forte a uma amostra de água natural e o pH é anotado

do após cada adição do ácido, é possível traçar a curva de pH versus volume do ácido adicionado. Essa curva é chamada de Curva de Titulação (Ver Figura 3.1) e permite a identificação do ponto de equivalência, ao se determinar o ponto onde há inflexão na curva. A fim de se conseguir uma maior precisão na determinação do ponto de inflexão da curva de titulação, pode-se elaborar o gráfico da derivada do pH em relação ao volume, portanto, $\Delta p H / \Delta V_x$ em função do volume de ácido adicionado. Este gráfico apresenta um máximo no ponto de equivalência desejado (ponto de inflexão da curva).

Quando a Alcalinidade de uma água é devida a hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, o pH do ponto de equivalência é determinado pela concentração de CO_2 presente nesta solução.

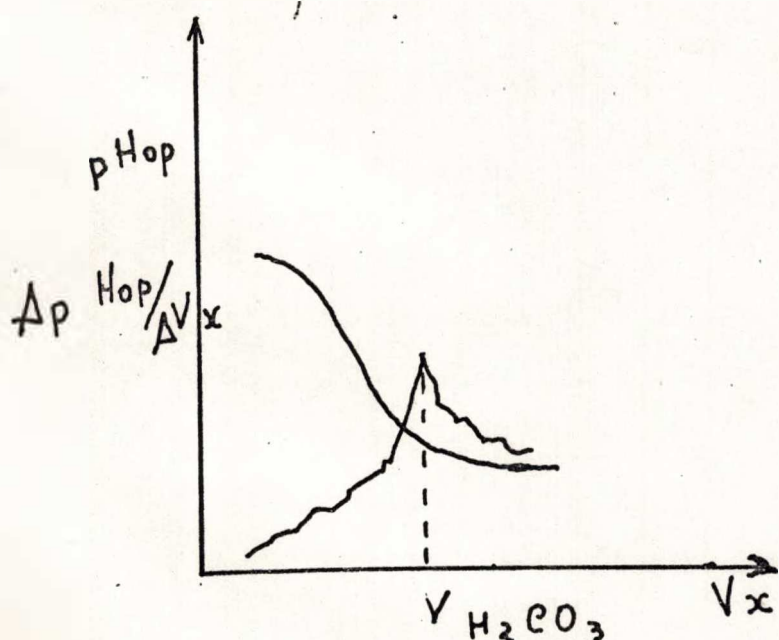


Fig. 3.1 - Curva de Titulação com o respectivo Gráfico da derivada.

A concentração de CO_2 , por outro lado, depende das espécies carbônicas totais originalmente na solução, e, portanto, deve-se evitar a troca de CO_2 durante a titulação.

Para tal propósito, pode-se usar um reator munido de tampa quando da determinação da Alcalinidade Total das águas.

3.2.1 - Metodologia Experimental:

Os equipamentos utilizados no Método Eletrométrico são os seguintes:

1) Um reator de acrílico de volume conhecido (500 ml). Este reator é cilíndrico e possui uma tampa contendo orifícios de diâmetros variados, onde são colocados os seguintes instrumentos:

a) um tubo fino e longo que está inserido no centro da tampa e tem três funções:

i) fornecimento de um meio de remoção das

bolhas de ar presentes no reator antes da titulação;

ii) manutenção da pressão constante dentro do reator; e

iii) diminuição da possibilidade de troca de CO_2 entre a solução e o ar atmosférico;

b) um eletrodo de vidro;

c) um eletrodo de referência;

d) um termômetro;

e) um capilar do dosador automático; e

f) um dispositivo para manter o nível líquido constante no tubo regulador, pressão, ou seja, o tubo descrito em (2);

2) um medidor de pH, digital, contendo um eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência;

3) uma bureta pistão automática, para adicio

- nar o ácido à solução;
- 4) uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de água que serve para manter o meio a uma temperatura constante de 25°C;
 - 5) um agitador magnético, para acionar uma barra de magneto revestida de teflon, geralmente, imersa no reator; e
 - 6) um termostato, para manter a temperatura constante.

A metodologia segue o roteiro abaixo, baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:⁹

Primeiramente, mede-se o pH da amostra. Após esta medição, adicionam-se volumes incrementais de 0,5 ml de ácido, agita-se levemente o meio e toma-se a leitura de pH quando seu valor estiver constante. A adição de ácido é continuada até que o pH tenha valor próximo de 3,7. Com os dados obtidos, traça-se a curva de titulação e determina-se o ponto de equivalência de interesse.

3.3 - Titulação de Gran

Gran desenvolveu funções que se relacionam com o pH medido ou observado, isto é, o pH operacional em medições eletrométricas. Quando estas funções são colocadas em um gráfico em função do volume de ácido forte adicionado à solução sob investigação (ácido de normalidade padronizada), o resultado é uma reta. Extrapolando-se esta reta para a função $F_1 = 0$, obtém-se o volume de

Ca - Concentração molar do ácido forte, adicionado, moles l^{-1} .

Logo, a Alcalinidade inicial da solução teste é dada por:

$$[Alc]_0 = V_1 \cdot Ca / V_0 \quad (3.2)$$

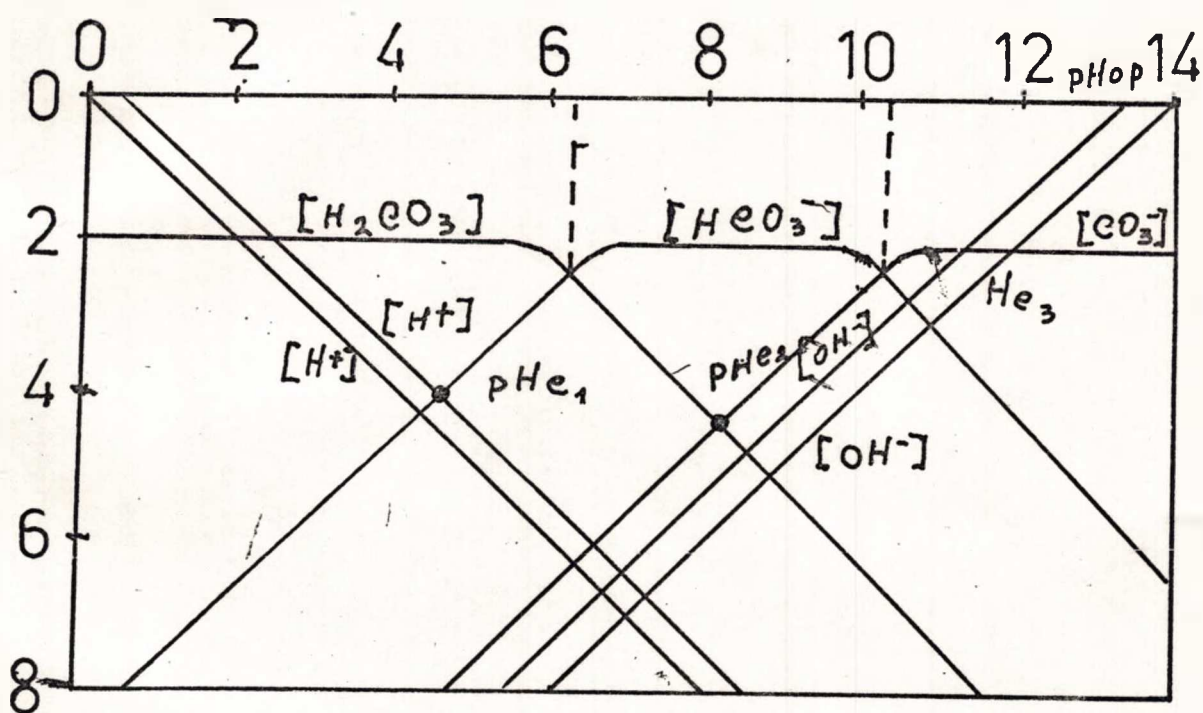


Fig. 3.1 - Diagrama pH_{op} x pC_t para o Sistema Carbônico com $C_T = 10^{-2} M$, $pK_1 = 6,3$, $pK_2 = 10,3$ e $T = 25^\circ C$.

Após a adição de V_x ml do ácido forte mineral, obtêm-se:

$$(V_0 + V_x) \cdot [Alc]_x = (V_1 - V_x) Ca \quad (3.3)$$

Para um ponto x na faixa de pH tal que $4,0 >$

ácido adicionado até o ponto de equivalência desejado.

A função matemática desenvolvida na região de pH varia entre $4,0 > \text{pH} > 3,0$, é denominada "Primeira Função de Gran", Fl. Esta função permite que se determine a Alcalinidade de H_2CO_3^* ou Alcalinidade Total, objetivo principal desta pesquisa e o coeficiente de atividade operacional de íon hidrogênio na escala molar.

Para a aplicação desta titulação na faixa de pH supra-citada, torna-se necessário que a titulação da solução sob investigação, com ácido forte mineral (HCl), seja conduzida a um pH além do ponto de equivalência de H_2CO_3^* , pH_{e_1} (Ver Fig.1).

O desenvolvimento da Primeira Função de Gran é feito como segue:⁹

Inicialmente, considere-se que o número inicial de moles de Alcalinidade na amostra é igual ao número de moles de ácido forte necessário para titular a solução até o ponto de equivalência do H_2CO_3^* , pH_{e_1} , ou seja:

$$[\text{Alc}]_0 \cdot V_0 = V_1 \cdot C_a \quad (3.1)$$

onde:

$[\text{Alc}]_0$ - Alcalinidade inicial da solução sob investigação (em moles.l⁻¹, quando se considera o ácido forte monoprótico);

V_0 - Volume inicial da solução teste, ml;

V_1 - Volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência do H_2CO_3^* , pH_{e_1} , em ml;

pH > 3,0, a Alcalinidade é igual ao negativo da concentração de H^+ adicionado, isto é:

$$[Alc] \times = - [H^+] \quad (3.4)$$

Igualando-se as equações (3.3) e (3.4), tem-se que:

$$(V_0 + V_x) [H^+] = (V_x - V_1) Ca \quad (3.5)$$

A partir da definição de pH, ou seja:

$$pH = -\log (H^+) \quad (3.6)$$

$$(H^+) = 10^{-pH} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.7) na equação (3.5), tem-se:

$$(V_0 + V_x) \cdot 10^{-pH} = (V_x - V_1) \cdot Ca = F_1 \quad (3.8)$$

onde:

F_1 = Primeira Função de Gran

Tomando-se o lado esquerdo da equação (3.8) acima, vem que:

$$V_T \cdot 10^{-pH_{op}} = F_1 \quad (3.9)$$

onde:

V_T = Volume total, dado pela soma do volume inicial da solução e o volume após cada adição incremental do ácido forte, ml.

O gráfico que relaciona F_1 e o volume de ácido forte adicionado, V_x , é mostrado na Fig. 3.2 abaixo. Este diagrama resulta em uma linha reta cuja declividade é dada por:

$$\text{Declividade} = Ca \quad (3.10)$$

A extrapolação da reta para $F_1 = 0$, dá o valor do volume de ácido forte necessário para titular a solução sob investigação até o ponto de equivalência do $H_2CO_3^*$, ou seja, à partir do lado direito da equação (3.8) obtêm-se:

$$V_x = V_1 \quad (3.11)$$

O ponto de equivalência, pHe_1 , pode então ser lido diretamente na curva de titulação.

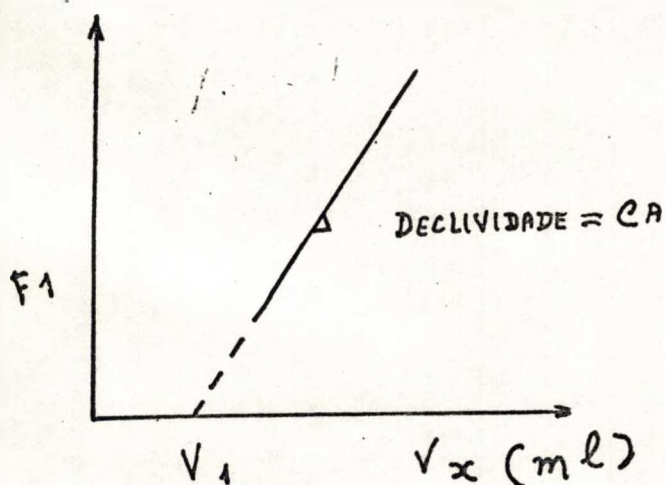


Fig. 3.2 - Primeira Função de Gran F_1 versus volume de ácido forte adicionado V_x (ml).

A Alcalinidade da solução sob investigação é dada a partir da seguinte equação:

$$[Alc] = V_1 Ca / V_0 \quad (\text{moles/L}) \quad (3.12)$$

$$Alc = 50.000 \times V_1 Ca / V_0 \quad (\text{meq/l de } CaCO_3 \text{ ou ppm de } CaCO_3) \quad (3.13)$$

3.3.1 - Metodologia Experimental:

Para a titulação de Gran, são utilizados os mesmos equipamentos descritos para a aplicação do Método Convencional Eletrométrico.

O roteiro descrito em Cavalcanti e Loeventhal é bastante simples e é o seguinte:¹² um volume inicial de 500 ml de solução sob investigação é colocada no reator com o cuidado de evitar a formação de bolhas no seu interior. Caso surjam bolhas de ar na solução imersa no reator, estas devem ser forçadas para o tubo regulador de pressão ao se girar o dispositivo da tampa do reator. Este será então, submerso em banho-maria, cuja temperatura será mantida constante por meio de um termostato. O sistema de eletrodos será então calibrado com soluções-tampão de pH 4,01 (0,05M - potássio hidrogênio-ftalato) e de pH 7,42 (0,03M - disódio hidrogênio - fostato). Estas soluções-padrão são preparadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, em sua secção 424,3a. Após a calibração dos eletrodos, adicionam-se à solução, através do dosador automático, volumes incrementais de 0,2 ml de ácido clorídrico de concentração molar conhecida e padronizada. Esta adição deve-se processar até que o pH da solução baixe para um pH de cerca de 3,00, portanto, na região de pH de interesse para o desenvolvimento da Primeira Função de Gran. A solução, após cada adição do ácido, deve ser agitada até que o pH se estabilize para que se possa anotar o seu valor, que é denominado pH operacional.

CAPÍTULO IV

4.0 - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES:

A determinação da Alcalinidade Total de uma água implica na obtenção precisa do ponto de equivalência do $H_2CO_3^*$. Segundo Loewenthal e Marais,⁸ qualquer titulação realizada até um ponto final pré-determinado, resulta em um erro considerável para a determinação da Alcalinidade.

Os íons causadores da Alcalinidade têm em comum, o fato de serem todos básicos e assim, capazes de reagir quimicamente com uma solução ácida, quando ocorrerá o que se chama de reação de neutralização.

Conforme se adicione uma solução ácida, ocorrerá a neutralização dos íons básicos e conseqüente alteração do valor do pH.

Os indicadores nada mais são do que moléculas orgânicas, cuja solução apresenta uma coloração que varia em determinados valores do pH.

No presente trabalho são apresentados três diferentes métodos de determinação de Alcalinidade Total, sobre os quais podem-se fazer as seguintes considerações:

1 - O Método Convencional Eletrométrico admite a determinação do ponto de equivalência do $H_2CO_3^*$, a partir do ponto de inflexão da curva de titulação, o que pode provocar erros,

uma vez que este ponto sofre a influência da concentração total das espécies carbônicas, que não é considerada na titulação;

2 - O Método Convencional Colorimétrico faz uso do indicador metil-orange para a identificação do ponto de equivalência do H_2CO_3^* . O indicador utilizado, muda sua coloração na faixa de pH entre 3,1 e 4,4 e não exatamente no pH do ponto de equivalência desejado. Além disso, deve-se ressaltar que, no caso da água apresentar alguma coloração, a mudança de cor do indicador não será bastante visível e o ponto final da titulação ficará mascarado;

3 - A Titulação de Gran fornece o volume exato de ácido forte gasto até o ponto de equivalência do H_2CO_3^* , sem que haja qualquer informação anterior sobre este ponto.

Pode-se finalmente, apresentar as seguintes conclusões:

1 - Para a execução do Método de Gran, não são utilizados indicadores nem são necessárias quaisquer informações a respeito do ponto de equivalência, uma vez que a titulação se realiza até uma faixa de pH além deste ponto;

2 - Para o cálculo do valor da Alcalinidade Total, através do Método de Gran pode-se fazer uso de um método estatístico para a obtenção da reta F_1 versus volume de ácido adicionado, o que dará uma maior precisão no valor do volume de ácido gasto até o ponto de equivalência desejado.

3 - Dentre os métodos apresentados para a obtenção da Alcalinidade Total de águas naturais, contendo o sistema carbônico, a Titulação de Gran deve apresentar uma maior precisão no valor deste parâmetro, uma vez que, dentre eles, é o que determina com maior precisão o volume de ácido forte gasto até o ponto de equivalência desejado. Este volume permite o cálculo da Alcalinidade Total e, portanto a precisão da sua determinação implica na exactidão do valor deste parâmetro.

Concluindo o presente trabalho, apresenta-se a seguir algumas sugestões para futuros estudos:

(1) Considerar a influência dos efeitos eletrostáticos sobre as atividades das espécies químicas, em particular, sobre a atividade do íon hidrogênio e utilizar a Titulação de Gran para calcular o coeficiente de atividade do íon em questão.

(2) Analisar os métodos aqui apresentados na determinação da Alcalinidade de águas cujo sistema químico predominante não seja o sistema carbônico, como por exemplo, águas residuárias.

5.0 - BIBLIOGRAFIA:

- 1 - BABLIT, H. E., DOLAND, J.J. e CLEASBY, J. L. - "Abastecimento de Água" - Editora Edgard Blucher LTDA - Local - Rio de Janeiro, 1967.
- 2 - CETESB - "Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água" - Editora W. Roth & Cia LTDA - Local São Paulo, 1977.
- 3 - COX, C.R. - "Operation and Control of Water Treatment Process" World Health Organization - Geveva, 1969.
- 4 - FILHO, D.F.S - "Tecnologia de Tratamento de Água" - Editora Nobel S.A. - São Paulo, 1981
- 5 - HAMMER, M. J. - "Sistemas de Abastecimento de Água e Esgotos" Livros Técnicos e Científicos Editoras S.A - Local - Rio de Janeiro, 1979.
- 6 - HESPANHOL, I. e SILVA, C.C.A - "Manual para operadores de Estações de Tratamento de Água" - Editora Gráfica Niamar LTDA, Local - São Paulo, 1971.
- 7 - HARDENBERGH, W.A. - "Abastecimento e Purificação da Água" - Centro de Publicações Técnicas da Aliança - Local - Rio de Janeiro, 1964.

- 8 - LOWENTHAL, R.E. e MARAIS, G.V.R. (1976) - "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Practice", An Arbor Science Michigan USA.
- 9 - LIMA, Lúcia Maria Araújo - "A Alcalinidade Total de Águas Naturais a 25°C" - Dissertação de Mestrado - UFPB-CCT - Campina Grande-PB, 1984.
- 10- STEEL, E. W - "Abastecimento d'Água", Ao Livro Técnico S.A. Rio de Janeiro.
- 11- "Standard Methods for the examination of Water and Wastewater" American Public Health Association, INC, - New York, 1965.
- 12- CAVALCANTI, B. V. H. e LOEWENTHAL, R.E. (1981), "Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems" Research Report Nº 36, Cape Town, África do Sul.