

A DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL DE  
ÁGUAS NATURAIS À 25°C.

LÚCIA MARIA DE ARAÚJO LIMA

A DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL DE  
ÁGUAS NATURAIS À 25°C.

Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Civil da Uni  
versidade Federal da Paraíba em cum  
primento às exigências para obten  
ção do grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS

ORIENTADOR: BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI

CAMPINA GRANDE - PB

1984



L732d Lima, Lucia Maria de Araujo  
A determinacao da alcalinidade total de aguas naturais a 25°C / Lucia Maria de Araujo Lima. - Campina Grande, 1984. 161 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil) -  
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e  
Tecnologia.

1. Agua - 2. Dissertacao I. Cavalcanti, Bernadete  
Feitosa, Profa. II. Universidade Federal da Paraiba -  
Campina Grande (PB)

CDU 628.16.08(043)

A DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL DE  
ÁGUAS NATURAIS À 25°C.

LÚCIA MARIA DE ARAÚJO LIMA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM

*Bernardete Feitosa Cavalcanti*

BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI

ORIENTADOR

*Shiva Prasad*

SHIVA PRASAD

COMPONENTE DA BANCA

*José Reynolds Cardoso de Melo*

JOSÉ REYNOLDS CARDOSO DE MELO

COMPONENTE DA BANCA

CAMPINA GRANDE - PB

1984

## AGRADECIMENTOS

Quero expressar os meus agradecimentos a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a efetivação desse trabalho.

Em especial a Professora Bernardete Feitosa Cavalcanti, pelo incentivo e orientação.

## DEDICATÓRIA

A Aurino e Albanisa, meus  
pais.

# S U M Á R I O

	Página
- AGRADECIMENTOS .....	iv
- DEDICATÓRIA .....	v
- RESUMO .....	vii
- ABSTRACT .....	xi
- CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	01
- CAPÍTULO II - TEORIA QUÍMICA DE ÁGUAS DE BAI XA FÔRÇA IÔNICA CONTENDO O SIS TEMA CARBÔNICO .....	08
2.1 - Introdução .....	08
2.2 - Modelação do Sistema Carbônico .....	11
2.3 - Interpretação Gráfica das Espécies do Sistema $H_2CO_3^* + H_2O$ .....	20
2.4 - Pontos de Equivalência do Sistema Carbônico .	29
2.5 - Conceituação da Alcalinidade e Acidez .....	33
2.6 - Capacidade de Tamponação .....	42
- CAPÍTULO III - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS MÉ TODOS DE DETERMINAÇÃO DA ALCA LINIDADE TOTAL .....	50
3.1 - Introdução .....	50
- CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS .....	63
4.1 - Considerações Gerais .....	63
4.2 - Metodologia Experimental .....	65
- CAPÍTULO V - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS ....	71
- CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CON CLUSÃO .....	85
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	160

## RESUMO

Os parâmetros Alcalinidade e Acidez associados às de terminações de pH se constituem nas ferramentas fundamen tais para a interpretação e correção química de águas natu rais terrestres, ou seja, águas meteóricas, de superfície , subterrâneas e residuárias domésticas.

As medições de Alcalinidade comumente utilizadas na prática envolvem: (a) medições colorimétricas onde se usa uma substância química que tem a propriedade de mudar de cor no pH ou ponto de equivalência desejado e (b) medições eletrométricas onde se usa um eletrodo específico para o ion  $H^+$ , acoplado a um eletrodo de referência com ou sem jun ção líquida.

Em ambas as medições, o valor observado de pH (tam bém denominado de pH operacional) é interpretado segundo mé todos padronizados de uso corrente. Entretanto, tais méto dos quando aplicados à determinação da Alcalinidade Total ou Alcalinidade de  $CO_2$  de águas naturais contendo o sistema carbônico (ou seja,  $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O$ ) tendem a incor rer em erros consideráveis. Em outras palavras, a interpre tação (quer seja matemática, quer gráfica) destes métodos corriqueiros geralmente não permite a obtenção acurada do valor do ponto de equivalência de  $CO_2$ , ou seja, o pH estabe lecido pela adição de x moles de uma solução de  $CO_2$  à um li tro de água pura. Isto se deve ao fato de que esse ponto de



equivalência sofre a influência dos seguintes fatores: (1) Concentração total das espécies carbônicas em solução,  $C_T$ , (2) temperatura, T e (3) força iônica, I. O parâmetro  $C_T$  é o de maior influência no ponto de equivalência de  $CO_2$ . Qualquer adição ou expulsão de  $CO_2$  durante uma titulação eletrométrica afetará a determinação deste ponto de equivalência e, conseqüentemente, o valor experimental calculado da Alcalinidade Total de águas naturais.

O objetivo principal desta pesquisa é o de mostrar a aplicação de funções matemáticas desenvolvidas por Gran (1952) para sistemas de ácidos fracos mono e multipróticos, em se adaptando a Primeira Função de Gran para o sistema carbônico, ou seja, aplicar a Titulação de Gran em águas naturais. Desta forma, torna-se possível uma determinação mais acurada da Alcalinidade Total de águas naturais. Para este propósito, foram utilizados três tipos de águas de baixa força iônica ( $I < 0.1$ ) e à temperatura constante de  $25^\circ C$ , a saber:

- (1) Água de superfície tratada e proveniente do manancial Boqueirão, Campina Grande, PB;
- (2) Água mineral, marca Indaiá, Fonte Mineral de Santa Rita, PB;
- (3) Água sintética de composição  $NaCl + NaHCO_3 + H_2O$

Além deste objetivo, o trabalho mostra também as formas mais adequadas (em termos de obtenção de resultados mais precisos) da análise dos valores de pH operacional em se aplicando métodos gráficos (Reta Função de Gran x Volume adicionado de ácido forte mineral e  $\Delta pH/\Delta V \times \Delta V$ ) e estatístico (Método dos Mínimos Quadrados).

A análise efetuada sobre os resultados experimentais com aqueles teóricos (notadamente no caso da água sintética), mostrou que a Titulação de Gran apresenta realmente os dados mais acurados de Alcalinidade já que o método fornece exatamente o valor do volume de ácido forte mineral requerido até o ponto de equivalência de interesse.

Foram também mostradas neste trabalho as demais vantagens da aplicação da Titulação de Gran para o cálculo da Alcalinidade experimental, a saber: (a) Sua aplicação foi feita em se considerando a definição de pH em termos de atividade operacional do ion  $H^+$ ; (b) obteve-se o coeficiente de atividade operacional do ion hidrogênio (o que não é possível nas demais titulações) e (c) foi determinado também o Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) existente quando do uso de célula eletroquímica tipo Eletrodo de Vidro acoplado à Eletrodo de Referência com Junção líquida. É interessante observar que Residuais de Potencial de Junção Líquida eram considerados como erro nas medições de pH e não eram computados nos cálculos de Alcalinidade.

## ABSTRACT

Alkalinity and Acidity parameters associated with pH determinations are the fundamental tools for interpreting and chemical correcting waters such as rain waters, superficial waters, groundwaters and domestic wastewaters.

Alkalinity measurements normally used in practice involve: (a) Colourimetric measurements where is used a chemical substance which has the property to change colour in the required pH or equivalence point and (b) Electrometric measurements where is used a specific hydrogen ion electrode coupled with a reference electrode with or without liquid junction.

In both measurements, pH observed value (also termed operational pH) is interpreted following some common standardized methods. However, the application of such methods for determining Total Alkalinity or  $\text{CO}_2$  Alkalinity of natural waters governed by the carbonic system; i.e.,  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ , tends to produce some considerable errors. In other words, the mathematical or graphical common interpretation of these methods usually does not allow an accurate pH value observed at the  $\text{CO}_2$  equivalence point; i.e., pH established by addition of x moles solution of  $\text{CO}_2$  to one liter of pure water.

This is due to the fact that this equivalence point is strongly affected by the following parameters: (1) Total

Carbonic Species Concentration,  $C_T$ , (2) temperature, T and (3) ionic Strength, I. The parameter  $C_T$  is the one which affects directly the  $\text{CO}_2$  equivalence point. Any addition or abstraction of  $\text{CO}_2$  during an electrometric titration will affect the calculation of that equivalence point and, consequently, the experimental determine value for Total Alkalinity of natural waters.

The main objective of this research is to show how to apply some mathematical functions developed by Gran (1952) for mono and multiprotic weak acid systems; in adjusting the First Gran Function for the carbonic system; i.e, to apply a Gran Titration for natural waters. By doing so, it will be possible to obtain a more accurate determination of Total Alkalinity for natural waters. In order to achieve this purpose, it were used three types of low ionic strength natural waters ( $I < 0.1$ ) at a constant temperature of  $25^\circ\text{C}$ , i.e:

- (1) Superficial treated water from Boqueirão water source in Campina Grande, PB;
- (2) Mineral water, trade mark Indaiá, from the mineral spring of Santa Rita, PB; and
- (3) Synthetic water whose composition is  $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

Besides this objective, this thesis also shows the more adequated forms (in terms of acquiring more accurated results) for analysing the operational pH values in applying graphical methods (Gran Function x Added Volume of strong mineral acid straight line and  $\Delta\text{pH}/\Delta V \times \Delta V$ ) and statistical

method (Square Minimum Method).

The analysis made on the experimental results in comparison with theoretical ones (mainly with the synthetic water) has shown that the Gran Titration gives really the more accurate Alkalinity values once the method gives exactly the strong mineral acid volume value required to the particular equivalence point.

It was also shown in this thesis the several advantages of Gran Titration applied for determining experimental Alkalinity; i.e, (a) Its application was made in considering the pH definition as the operational activity for the ion  $H^+$ ; (b) it was possible to determine the operational activity coefficient for the hydrogen ion (this is not possible in applying other titrations) and (c) it was also calculated the Residual Liquid Junction Potential from the use of an electrometric cell of type Glass Electrode coupled with a reference electrode with a liquid junction. It is of importance to state that Residual Liquid Junction Potentials were earlier considered as an error in pH measurements and were not computed on Alkalinity calculations.

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

O estado químico de uma água pode ser caracterizado não somente pelas equações de equilíbrio pertinentes ao sistema analisado, como também por dois parâmetros que podem ser medidos: o pH e a Alcalinidade. Estes parâmetros são interrelacionados e servem também para caracterizar a qualidade química de águas meteóricas, de superfície, subterrâneas e águas residuárias domésticas.

Nas águas naturais ou terrestres, de um modo geral, a Alcalinidade se deve à presença de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), hidróxidos alcalinos (de Sódio e de Potássio) e hidróxidos alcalino-terrosos (de Magnésio e de Cálcio). Ocasionalmente, a Alcalinidade sofre a influência de certos íons como os de borato, silicato e fosfato.

As determinações de Alcalinidade e de suas formas, associadas às determinações de pH, Acidez e Dureza, se constituem em ferramentas importantes para o estudo de processos químicos de tratamento de água (por exemplo, os processos de coagulação e de abrandamento de água), e para o controle de corrosão. A Alcalinidade natural de uma água, de alguma forma, é essencial ao processo de coagulação uma vez que ela reage com o sulfato de alumínio ou com sais de ferro para a formação de flocos. A Alcalinidade de carbonatos é necessária para a remoção de dureza de cálcio, no processo de abrandamento de água, enquanto que a Alcalinidade de

hidróxido é necessária para a remoção de dureza devido ao magnésio. No estudo do grau de corrosividade de uma água, é importante se determinar a quantidade de  $\text{CO}_2$  nela presente. Isto é possível, através do conhecimento do pH e através da determinação da Alcalinidade Total (ou simplesmente, Alcalinidade).

Pelo exposto acima, a determinação acurada da Alcalinidade e seu controle, são medidas importantes para a caracterização de uma água bruta que vai receber tratamento químico e, para a prevenção e controle de corrosão em tubulações, caldeiras, etc.

Nas águas naturais, contendo o sistema carbônico, isto é,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ , a Alcalinidade está relacionada à presença, no sistema, de íons de bicarbonatos e de carbonatos.

As várias formas de Alcalinidade (ou de Acidez) no sistema carbônico ou em qualquer sistema de ácido (ou base) fraco, monoprótico e multiprótico, são definidas a partir da determinação exata dos pontos de equivalência correspondentes, isto é, dos pH estabelecidos pela adição de x moles de ácido (ou base) fraco a um litro de água pura (água deionizada).

Geralmente, uma identificação acurada dos pontos de equivalência de águas naturais é bastante difícil devido à influência de certos parâmetros como, por exemplo, força iônica da solução (I), Concentração Total das espécies de ácido (ou base) fraco, mono ou multiprótico ( $C_T$ ), temperatura (T), troca de  $\text{CO}_2$  entre a solução e o ar, precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio, etc. Portanto, o pH dos

pontos de equivalência varia de água para água de acordo com o grau de interferência destes parâmetros.

Na prática, utiliza-se para a determinação dos pontos de equivalência de águas naturais, os métodos eletrométricos. Estas medições apresentam inúmeras vantagens, entre as quais, a determinação sucessiva dos vários pontos finais da titulação; a determinação mais exata (de acordo com o método utilizado) dos pontos de equivalência, etc.

Nas medições eletrométricas, geralmente se usa um eletrodo específico de íon acoplado a um eletrodo de referência. Portanto, é conveniente se expressar a espécie iônica a ser medida em termos de atividade e, não, em termos de concentração molar. Se a espécie iônica, em questão, for o íon hidrogênio, as medições de pH estarão relacionadas com este íon através da expressão de Sørensen e Linderstrøm-Lang, (1924)<sup>4</sup>:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

onde,

$a_{\text{H}^+}$  = atividade do íon hidrogênio

Há dois tipos de células eletroquímicas (isto é, a combinação de dois sistemas de eletrodos), que podem ser utilizadas para as medições eletrométricas de pH. a saber:

1) Célula sem junção líquida

Eletrodo de Hidrogênio/Solução Teste/Cl<sup>-</sup>/Eletrodo Ag-AgCl

(a) (b) (c) (d) (2)



onde,

- (a) Eletrodo específico para o íon hidrogênio
  - (b) Solução sob investigação
  - (c) íon Cloreto
  - (d) Eletrodo de referência
- / indica uma interface eletrodo solução

## 2) Célula com junção líquida

Eletrodo de vidro/Solução Teste//KCl(sat)/Eletrodo de Referência (3)

(a) (b) (c) (d)

onde,

- (a) Eletrodo que substitue, para este tipo de célula eletroquímica, o eletrodo de hidrogênio da célula (2)
  - (b) Solução sob investigação
  - (c) Ponte salina ou solução saturada de cloreto de potássio e, onde o eletrodo de referência está imerso
  - (d) Eletrodo de referência, que pode ser o calomelano ou o de prata - cloreto de prata
- // indica uma "junção líquida" entre duas soluções não similares

A junção líquida é a interface heteroiônica existente entre a solução sob investigação e a solução saturada de cloreto de potássio, ponte salina, e pela qual há migração de íons.

O pH medido ou observado nestes tipos de medições eletrométricas, é denominado de pH operacional e é o parâmetro utilizado para a determinação da Alcalinidade (ou da A

cidez) e de suas formas.

Uma determinação acurada da Alcalinidade (ou da Acidez) e de suas formas está condicionada à determinação dos pontos de equivalência para cada tipo de solução equivalente pertinente ao sistema de ácido (ou base) fraco, mono ou multiprótico analisado.

As determinações da Alcalinidade e de suas formas em águas naturais, contendo o sistema carbônico, são muito importantes para:

- 1) caracterizar uma água bruta afim de que esta possa receber um tratamento adequado;
- 2) auxiliar a caracterização do grau de saturação de uma água bruta, isto é, a partir dos dados de Alcalinidade e do teor de  $\text{Ca}^{++}$ , verificar se a água é saturada, subsaturada ou supersaturada com respeito ao carbonato de cálcio;
- 3) controlar certos processos de tratamento químico da água, como por exemplo, os processos de coagulação e de abrandamento;
- 4) controlar e prevenir a corrosão em tubulações. A corrosividade de uma água depende da relação entre o valor de pH e de Alcalinidade e da relação entre o conteúdo de  $\text{CO}_2$  livre e a Alcalinidade.

As determinações de pH e da Alcalinidade (ou de Acidez) e de suas formas, feitas em laboratórios de análises químicas, geralmente incorrem em erros consideráveis quanto

ã determinação exata dos pontos de equivalência do sistema de ácido (ou base) fraco, mono ou multiprótico, analisado. No caso de águas naturais (isto é, águas que contêm o sistema carbônico, definido por  $H_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ ), a medição da Alcalinidade é feita ao se titular uma certa amostra da água (solução sob investigação), até o ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$  (que se refere à soma de  $H_2CO_3$  e  $CO_2$  dissolvido molecularmente na solução).

As medições comumente empregadas na prática, se constituem em medições eletrométricas (onde se usa um eletrodo específico para o íon hidrogênio e um eletrodo de referência) e a medição colorimétrica (onde se usa uma substância química que muda de cor no ponto de equivalência desejado). Em ambos os casos, empregam-se métodos de titulação onde se adiciona um ácido forte mineral, cuja normalidade (ou molaridade) é conhecida e padronizada, à solução sob investigação.

O presente trabalho, se propõe a realizar um estudo sobre a determinação da Alcalinidade Total (ou Alcalinidade) de águas naturais contendo o sistema carbônico e, onde os principais objetivos são:

- 1) verificar a aplicabilidade de medições eletrométricas e colorimétricas para a determinação da Alcalinidade de três tipos de água, contendo o sistema carbônico, a saber: água tratada, água mineral e água sintética de composição  $NaCl + NaHCO_3 + H_2O$ ;
- 2) desenvolver e melhorar a interpretação matemática

e/ou gráfica dos dados de pH obtidos, por meio de correlações com a atividade da espécie  $H^+$  e da a tividade operacional do íon hidrogênio;

- 3) analisar a eficiência dos métodos de titulação em pregados, através da determinação do erro relati vo e, selecionar aquele(s) que conduz(em) à determi nação mais exata do ponto final da titulação, ou seja, do ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ .

## CAPÍTULO II

### TEORIA QUÍMICA DE ÁGUAS DE BAIXA FÔRÇA IÔNICA CONTENDO O SISTEMA CARBÔNICO.

#### 2.1 - Introdução

A fim de se proceder à caracterização química de uma água, alguns testes preliminares devem ser realizados de forma que se possa interpretar o principal sistema químico que governa a água.

Estes testes são:

- (1) a determinação da fôrça iônica,  $I$ , da água;
- (2) a medição da temperatura;
- (3) a medição do pH;
- (4) a determinação da Concentração Total das espécies do principal sistema químico da água,  $C_T$ .

A determinação da fôrça iônica serve para classificar o tipo de água em estudo. Ela pode ser feita ao se medir todos os íons presentes na água e em se aplicando a equação de Lewis e Randall, ou seja:

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (2.1)$$

onde,

$I$  = fôrça iônica

$c_i$  = concentração de um ion "i" na escala molar, moles.l<sup>-1</sup>

$z_i$  = carga ou valência do ion "i".

Entretanto, na prática da análise de águas, esta de terminação é impraticável porque implica em uma série de análises químicas. A fim de contornar esta dificuldade, utiliza-se a fórmula de Langelier (1936)<sup>4</sup> que fornece a relação entre a força iônica de uma água e sua concentração total de sólidos inorgânicos dissolvidos, ou seja:

$$I = 2,5 \times 10^{-5} \cdot STD \quad (2.2)$$

onde,

STD = concentração de sólidos totais dissolvidos, mg/l.

A equação (2.2) só é válida para valores de STD <1000 mg/l.

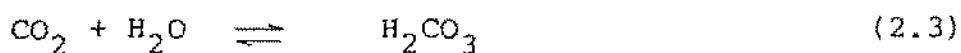
Invariavelmente, águas contendo uma concentração de sólidos totais dissolvidos menor que 1000 mg/l se constituem em águas de baixa força iônica. Nestas águas, a concentração de sais dissolvidos é pequena em relação às concentrações das espécies do sistema de ácido fraco que governa a água, ou seja, elas são também águas de baixa salinidade. A maioria das águas terrestres, isto é, águas que escoam nas camadas superficiais, sub-superficiais e subterrâneas da terra são águas de baixa força iônica e de baixa salinidade.

Quando uma água terrestre contém o sistema carbônico como o seu principal sistema de ácido fraco, ela recebe a denominação de água natural. Portanto, águas naturais terrestres contêm dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, que ao regir com a

água forma um sistema de ácido fraco denominado de sistema carbônico. Este sistema é o principal responsável pelo controle de pH de águas naturais e forma um sistema de tamponação que resiste às variações de pH.

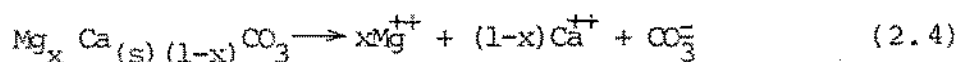
As fontes de produção das espécies do sistema carbônico são:

- 1) dióxido de carbono da atmosfera que reage com a água formando o ácido carbônico, segundo a reação:

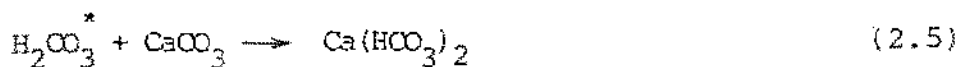


- 2) dióxido de carbono decorrente da oxidação biológica da matéria orgânica e que é liberado na água;

- 3) carbonatos minerais dissolvidos (por exemplo, as dolomitas) e bicarbonatos solúveis decorrentes da passagem da água por rochas calcáreas; ou seja, segundo as reações:



e



onde,

(s) indica estado sólido

$\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})$  ou soma do ácido carbônico e o dióxido de carbono molecularmente dissolvido.

Segundo a reação da equação (2.5), o dióxido de carbono ataca os carbonatos insolúveis presentes no solo ou em

formações calcáreas e os transforma em bicarbonatos solúveis.

Pelo exposto acima, o dióxido de carbono influencia profundamente a química de águas. Portanto, é mister que se analise a interação do sistema carbônico com as propriedades de uma água natural a fim de se otimizar o uso desta. Esta análise se constitui especificamente na modelação das equações de equilíbrio e de balanço de massa e de outros parâmetros que possam definir completamente o sistema carbônico em solução aquosa.

## 2.2 - Modelação do Sistema Carbônico

A modelação do sistema carbônico apresentada neste trabalho tem por base aquela desenvolvida por Loewenthal e Marais (1976)<sup>4</sup> para águas naturais de baixa força iônica e de atividade unitária. Entretanto, nesta modelação foi incorporado o efeito de atividade nas equações de equilíbrio e na definição de pH.

Nas águas naturais, as espécies carbônicas são encontradas sob quatro formas: (1) dióxido de carbono molecularmente dissolvido,  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ; (2) ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; (3) bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$  e (4) carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . O sistema carbônico apresenta uma interação com a água que se manifesta pelo estabelecimento de um pH específico. Para este pH, as concentrações das espécies dissolvidas  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  são fixadas segundo reações de equilíbrio.

As espécies carbônicas, juntamente com os íons hidrogênio,  $\text{H}^+$ , e hidróxido,  $\text{OH}^-$ , da água existem na forma de um



estado de equilíbrio dinâmico descrito pelas seguintes reações de dissociação:



As concentrações de cada espécie dissolvida são descritas por uma série de equações de equilíbrio, ou seja, para as equações (2.6 a 2.9):

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = k_a \quad (2.10)$$

$$(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / [\text{H}_2\text{CO}_3] = k_r \quad (2.11)$$

$$(\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-) = k_2 \quad (2.12)$$

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = k_w \quad (2.13)$$

onde,

( ) = concentração ativa ou atividade;

$k_a$  = constante de dissociação de um ácido fraco;

$k_r$  = primeira constante real de dissociação do sistema carbônico =  $1.72 \times 10^{-4}$  à  $25^\circ\text{C}$ ;

$k_2$  = segunda constante de dissociação do sistema carbônico =  $4,69 \times 10^{-11}$  à  $25^\circ\text{C}$ ;

$k_w$  = constante de ionização da água =  $10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Com relação à equação (2.11), observa-se o seguinte:

1) é difícil de medir o ácido carbônico;

2) somente uma pequena fração do  $\text{CO}_2$  total dissolvido na água é hidrolizada sob forma de ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , isto é, cerca de 0.25%;

3) a fração hidrolizada sob forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  praticamente não é afetada pela variação de temperatura e de pH.

Tendo em vista o exposto acima, é conveniente que se defina a soma das concentrações de dióxido de carbono molecularmente dissolvido e de ácido carbônico segundo a equação de balanço de massa:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (2.14)$$

Substituindo-se o valor de  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  da equação (2.10) na equação (2.14) vem que:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = k_a [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \{1 + k_a\}$$

ou seja,

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \{1 + k_a\} \quad (2.15)$$

substituindo-se a equação (2.15) na equação (2.11), obtém-se:

$$(\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = k_r / \{1 + k_a\} = k_1 \quad (2.16)$$

onde,

$k_1$  = primeira constante de dissociação do sistema carbônico  
 $= 4.45 \times 10^{-7}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Observa-se que as equações de equilíbrio estão expressas em termos de atividade. A concentração ativa ou atividade de uma espécie iônica tal que "i" é definida segundo a equação:

$$(i) = f_i \cdot [i] \quad (2.17)$$

onde,

$f_i$  = coeficiente de atividade da espécie iônica "i" na escala molar

$[i]$  = concentração molar de espécie iônica i, em moles.l<sup>-1</sup>.

Aplicando-se a definição de atividade da equação (2.17) nas equações (2.16, 2.12 e 2.13):

$$(H^+) [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = k_1 / f_{HCO_3^-} = k_1' \quad (2.18)$$

$$(H^+) [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = k_2 \cdot f_{HCO_3^-} / f_{CO_3^{=}} = k_2' \quad (2.19)$$

$$(H) [OH^-] = k_w / f_{OH^-} \quad (2.20)$$

onde,

$k_1'$  e  $k_2'$  = primeira e segunda constante de dissociação do sistema carbônico, respectivamente, e que incorporam o efeito de atividade

$f_{HCO_3^-}$ ,  $f_{CO_3^{=}}$  e  $f_{OH^-}$  = coeficiente de atividade das espécies  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{=}$  e  $OH^-$ , respectivamente, na escala molar.

Nas equações (2.18 a 2.20) não foi aplicada a definição de atividade para o ion  $H^+$  porque o seu parâmetro de medição, ou seja, o pH é definido em termos atividade.

Em se analisando as equações (2.18 a 2.20), observa-se que 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. Portanto, são

necessárias cinco equações para a completa definição do sistema carbônico em solução aquosa, isto é, o sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$  (ver equação 2.14). Três destas equações são fornecidas pelas equações de equilíbrio supra citadas. Consequentemente, são necessárias mais duas equações para completar a definição do sistema ora sob análise. É conveniente que estas equações definam parâmetros mensuráveis e que incorporem as espécies do sistema analisado. Uma destas equações se reporta à definição da concentração total das espécies carbônicas, ou seja, segundo a equação de balanço de massa:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{=}] \quad (2.21)$$

onde,

$C_T$  = concentração total das espécies carbônicas em solução, em moles.l<sup>-1</sup>

Resta agora apenas uma equação para definir o sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ . Esta equação é dada pela definição de pH segundo a equação de Sørensen e Linderstrøm-Lang (1924)<sup>1</sup>, ou seja:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) = -\log f_{\text{H}^+} - \log [\text{H}^+] \quad (2.22)$$

onde,

$f_{\text{H}^+}$  = coeficiente real de atividade do ion  $\text{H}^+$  na escala molar.

No caso particular da medição eletrométrica de pH utilizando-se uma célula eletroquímica tal que:

$$\text{Eletrodo de Vidro/Sol. Teste//KCl (Sat)/Eletrodo Calomelano} \quad (2.23)$$

onde,

/ indica uma interface eletrodo-solução

// representa uma junção líquida entre duas soluções não similares

KCl(Sat.) = ponte salina = 4.16 N ou 4.80 molar à 25°C.

Eletrodo Calomelano = Eletrodo de Referência

A medição realizada com células eletroquímicas do tipo (2.23) é denominada de pH operacional. Esta medição requer invariavelmente que o sistema de eletrodos seja padronizado inicialmente em uma solução padrão cuja atividade do ion específico (no caso em particular, pH padrão) seja bem definida (Bates, 1964)<sup>1</sup>. Em seguida, é feita a medição de pH da solução sob investigação.

O pH operacional é definido segundo Liesching, Loewenthal & Cavalcanti (1981)<sup>2</sup> por:

$$\text{pH}_{\text{op}} = -\log(\text{H}^+)_{\text{op}} = -\log f_{\text{H}^+}^{\text{op}} - \log[\text{H}^+] \quad (2.24)$$

onde,

$f_{\text{H}^+}^{\text{op}}$  = coeficiente de atividade operacional do ion  $\text{H}^+$  na escala molar

Pelo exposto acima, a medição da atividade operacional do ion  $\text{H}^+$  em uma solução teste diferirá da atividade verdadeira ou real deste ion e depende inter alia dos seguintes fatores (Cavalcanti & Loewenthal, 1981)<sup>3</sup>:

- 1) a especificidade do eletrodo de vidro (que substitue por razões práticas o eletrodo de hidrogênio

quando se utiliza a célula tipo (2.23) para o ion hidrogênio,  $H^+$ ;

- 2) a acuracidade da atividade nas soluções padrão;
- 3) a diferença entre as matrizes iônicas das soluções padrão e teste.

Geralmente no caso de águas naturais de baixa força iônica, a diferença entre as matrizes iônicas da solução padrão e solução teste (que se constitui na própria água natural) é muito pequena.

É mister observar que a utilização da célula eletroquímica definida na equação (2.23) provoca o aparecimento de um grave problema na interpretação do pH. Este problema consiste no erro que surge no eletrodo de referência devido ao estabelecimento de potenciais de junção líquida diferentes. Em outras palavras, um potencial se estabelece sobre a junção líquida entre a solução padrão (ou entre a solução teste) e a ponte salina no eletrodo de referência. Estes potenciais aparecem devido às diferenças de mobilidade dos ions através da junção líquida. Portanto, para cada uma das soluções utilizadas, há o estabelecimento de um potencial de junção líquida, ou seja:

- a) no caso da junção líquida solução padrão//KCl(Sat), estabelece-se o potencial  $E_j(p)$ , ou seja, o potencial de junção líquida entre a solução padrão e a ponte salina (em mV);
- b) no caso de junção líquida solução teste//KCl(Sat),

estabelece-se o potencial  $E_j(t)$ , ou seja, o potencial associado à solução teste.

Quando estes potenciais são bastante diferentes (por exemplo, no caso de águas de alta força iônica e alta salinidade), a diferença entre eles é denominada de "Residual de Potencial de Junção Líquida" e é muitas vezes considerado como um erro de interpretação de pH, ou seja:

$$\Delta E_j = E_j(t) - E_j(p) \quad (2.25)$$

onde,

$\Delta E_j$  = residual de potencial de junção líquida em milivolts.

No caso particular deste trabalho, as soluções padrão e teste foram medidas com o mesmo tipo de eletrodo de referência e ambas possuíam matrizes iônicas bastante semelhantes. Portanto, o Residual de Potencial de Junção Líquida pode ser considerado como negligível.

Cavalcanti & Loewenthal (1981)<sup>2</sup> mostraram que em medições de pH com célula eletroquímica com junção líquida e onde as soluções padrão e teste são bastante diferentes, a relação entre o pH verdadeiro ou real,  $pH_v$ , e o pH operacional é dada por:

$$pH_{op} = pH_v + pK_j \quad (2.26)$$

onde,

$pK_j$  = representa os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida sobre o pH e é definido de acordo com Cavalcanti & Loewenthal (1981)<sup>2</sup> por:

$$pK_j = -\log K_j = \left\{ E_j(t) - E_j(p) \right\} F/RT \ln 10 \quad (2.27)$$

onde,

F = equivalente de Faraday = 96.500 coulombs/equivalente

R = constante dos gases em unidades eletricas = 8,314 joules/ moles  $^{\circ}K$

T = temperatura absoluta =  $^{\circ}Kelvin = t(^{\circ}C) + 273.15$

No caso particular desta pesquisa, o termo  $pK_j$  é desprezível e, portanto, se obtém:

$$pH_{op} = pH_v \quad (2.28)$$

As equações (2.18 a 2.20) podem agora ser reescritas como:

$$(H^+)_{op} [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = k_1' \quad (2.29)$$

$$(H^+)_{op} [CO_3^{=}] / [HCO_3^-] = k_2' \quad (2.30)$$

$$(H^+)_{op} \cdot [OH^-] = k_w / f_{OH^-} \quad (2.31)$$

Em resumo, caso sejam conhecidos  $C_T$ ,  $pH_{op}$  e os valores das constantes de dissociação do sistema carbônico, é possível determinar todas as concentrações das espécies em solução. Esta determinação pode ser feita tanto teoricamente, isto é, utilizando-se as equações (2.21, 2.24 e 2.29 a 2.31), ou graficamente através de uma adaptação do diagrama de Bjerrum, ou seja, neste caso, o diagrama  $pH_{op} \times \log$  (espécies) para o sistema sob investigação.

No item seguinte desta seção, o traçado deste diagrama é analisado a fim de se introduzir certos conceitos bási



cos tais como soluções equivalentes e pontos de equivalência. Estes conceitos são importantes para a definição do parâmetro Alcalinidade (e Acidez), de interesse particular neste trabalho.

### 2.3 - Interpretação Gráfica das Espécies do Sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$

A elaboração do diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times \log$  (espécies) ou  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_{\text{T}}$  dado pela Fig. 2.1 para cada espécie e parâmetro de medição do sistema carbônico e água, é feita como se segue:

Inicialmente são escolhidas escalas idênticas para  $\text{pH}_{\text{op}}$  e  $\text{pC}_{\text{T}} = -\log C_{\text{T}}$ , ou seja, valores na faixa de 0 a 14. A abcissa do diagrama corresponde aos valores de  $\text{pH}_{\text{op}}$  e serve também para indicar os valores das constantes de dissociação do sistema analisado sob a forma de  $\text{pk}' = -\log k'$ . Cada espécie é então lançada no diagrama segundo um determinado traçado que é obtido a partir da análise das espécies do sistema em termos de  $C_{\text{T}}$ ,  $\text{pk}'$  e  $\text{pH}_{\text{op}}$ .

Tendo em vista o exposto acima, os seguintes traçados são analisados:

#### 1) Traçado da Dissociação da Água

A análise das equações (2.22 e 2.31) mostra que as espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são expressas em termos de atividade e de concentração molar. Portanto, devem ser traçadas no diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_{\text{T}}$  as linhas correspondentes a  $(\text{H}^+)_{\text{op}}$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $(\text{OH}^-)$  e  $[\text{OH}^-]$ .

a) O traçado da linha  $(H^+)_{op}$  é obtido a partir da equação (2.22), ou seja, reescrevendo-se esta equação da seguinte forma:

$$(H^+)_{op} = 10^{-pH_{op}} \quad (2.32)$$

A derivada do logaritmo decimal de  $(H^+)_{op}$  em relação à derivada de seu parâmetro de medição,  $pH_{op}$ , é dada por:

$$\partial \log(H^+)_{op} / \partial pH_{op} = -1 \quad (2.33)$$

Para  $pH_{op} = 0$  e  $pC_T = 0$ , a linha  $(H^+)_{op}$  inicia no ponto 0 e tem declividade -1 (ver equação 2.33).

b) O traçado da linha  $[H^+]$  é também obtido a partir da equação (2.22), ou seja:

$$pH_{op} = -\log f_{H_{op}^+} - \log[H^+]$$

e,

$$\log[H^+] = -pH_{op} - \log f_{H_{op}^+} \quad (2.34)$$

A declividade da linha  $H^+$  é obtida como se segue:

$$\partial \log [H^+] / \partial pH_{op} = -1 \quad (2.35)$$

Para  $\log [H^+] = 0$  então:

$$pH_{op} = -\log f_{H_{op}^+} \quad (2.36)$$

A linha  $H^+$  é traçada no diagrama  $pH_{op} \times pC_T$  acima da linha  $(H^+)_{op}$  e possui declividade -1.

c) O traçado da linha  $(OH^-)$  é obtido a partir da equação (2.13) para  $(H^+) = (H^+)_{op}$ , ou seja:

$$(H^+)_{op} \cdot (OH^-) = k_w = 10^{-14} \quad (2.37)$$

Aplicando-se logaritmo decimal na equação (2.37) vem que:

$$\log(OH^-) = -14 - \log(H^+)_{op} = -14 + pH_{op} \quad (2.38)$$

A declividade da linha  $(OH^-)$  é obtida como se segue:

$$\partial \log(OH^-) / \partial pH_{op} = +1 \quad (2.39)$$

Para  $pH_{op} = 0$ , a equação (2.38) se transforma em:

$$\log(OH^-) = -14 \quad \text{ou} \quad -\log(OH^-) = 14 \quad (2.40)$$

ou seja, a linha  $(OH^-)$  é traçada a partir de  $pH_{op} = 14$  e  $pC_T = 0$  e possui declividade +1.

d) Para o traçado da linha  $[OH^-]$ , parte-se da equação (2.31) aplicando-se-lhe logaritmo decimal, ou seja:

$$\log[OH^-] = \log k_w - \log f_{OH^-} - \log(H^+)_{op}$$

isto é,

$$\log[OH^-] = pk_w - \log f_{OH^-} + pH_{op} \quad (2.41)$$

A declividade da linha  $[OH^-]$  é dada por:

$$\partial \log[OH^-] / \partial pH_{op} = +1 \quad (2.42)$$

Para  $pH_{op} = 0$  e  $pk_w = 0$ , a equação (2.41) se transforma em:

$$\log[OH^-] = -\log f_{OH^-} \quad (2.43)$$

Portanto, a linha  $[\text{OH}^-]$  começa à  $-\log f_{\text{OH}}$  da linha  $(\text{OH}^-)$  e  $\text{pC}_T = 0$  e possui declividade +1.

## 2) Traçado das Espécies Carbônicas

Tendo em vista que  $C_T$  é geralmente expresso em termos de molaridade, é conveniente que as concentrações molares das espécies carbônicas sejam traçadas no diagrama  $\text{pH}_{\text{op}}$  x  $\text{pC}_T$ . Já no caso particular da espécie  $\text{H}^+$  da água, é mister que ela seja expressa em termos de atividade devido à definição de pH.

Antes da análise do traçado de cada espécie carbônica, é necessário se expressar cada equação de equilíbrio pertinente ao sistema carbônico em termos dos parâmetros do diagrama ora sob investigação, ou seja, em termos de  $C_T$ ,  $\text{pH}_{\text{op}}$  e  $\text{pk}'$ .

A partir das equações (2.29 e 2.30), resolvendo-se para  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  e  $[\text{CO}_3^{=}]$ , respectivamente, obtém-se:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = (\text{H}^+)_{\text{op}} \cdot [\text{HCO}_3^-] / k_1' \quad (2.44)$$

$$[\text{CO}_3^{=}] = k_2' \cdot [\text{HCO}_3^-] / (\text{H}^+)_{\text{op}} \quad (2.45)$$

Substituindo-se as equações (2.44 e 2.45) na equação (2.21) vem que:

$$C_T = [\text{HCO}_3^-] + (\text{H}^+)_{\text{op}} / k_1' \cdot [\text{HCO}_3^-] + k_2' / (\text{H}^+)_{\text{op}} \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

ou seja,

$$C_T = [\text{HCO}_3^-] \left\{ 1 + (\text{H}^+)_{\text{op}} / k_1' + k_2' / (\text{H}^+)_{\text{op}} \right\} \quad (2.46)$$

Definindo-se por conveniência o termo X como sendo:

$$X = \left\{ 1 + (H^+)_{op}/k_1' + k_2'/(H^+)_{op} \right\} \quad (2.47)$$

Substituindo-se a equação (2.47) na equação (2.46) e resolvendo para  $[HCO_3^-]$ , vem que:

$$[HCO_3^-] = C_T/X \quad (2.48)$$

Substituindo-se a equação (2.48) nas equações (2.44 e 2.45), obtem-se:

$$[H_2CO_3^*] = C_T/X \cdot (H^+)_{op}/k_1' \quad (2.49)$$

$$[CO_3^{--}] = C_T/X \cdot k_2'/(H^+)_{op} \quad (2.50)$$

Aplicando-se logaritmo decimal nas equações (2.48 a 2.50), obtem-se:

$$\log [H_2CO_3^*] = \log C_T - \log X + \log (H^+)_{op} - \log k_1'$$

ou seja,

$$\log [H_2CO_3^*] = -pC_T - \log X - pH_{op} + pk_1' \quad (2.51)$$

e,

$$\log [HCO_3^-] = -pC_T - \log X \quad (2.52)$$

$$\log [CO_3^{--}] = -pC_T - \log X - pk_2' + pH_{op} \quad (2.53)$$

Consederando-se que as equações (2.51 a 2.53) são funções de pH operacional e de  $pk'$ , elas podem ser traçadas no diagrama pH x  $pC_T$  em se analisando as seguintes regiões:

a) Região onde  $pH_{op} \ll pk_1'$ , ou seja,  $(H^+)_{op} \gg k_1'$ :

Nesta região  $[H_2CO_3^*]$  predomina e é bem maior que as concentrações de bicarbonato e de carbonato, isto é, a partir da equação (2.51):

$$\log [H_2CO_3^*] = -pC_T + pH_{op} - pH_{op}$$

$$\log [H_2CO_3^*] = -pC_T \quad (2.54)$$

Portanto,  $[H_2CO_3^*]$  é constante em relação à  $pH_{op}$  e é representada pela linha horizontal de  $C_T$ .

Com relação às equações (2.52 e 2.53), respectivamente, observa-se o seguinte:

$$\log [HCO_3^-] = -pC_T + pH_{op} \quad (2.55)$$

$$\log [CO_3^{=}] = -pC_T + pH_{op} \quad (2.56)$$

A declividade das linhas  $[HCO_3^-]$  e  $[CO_3^{=}]$  é obtida ao se determinar a derivada do logaritmo decimal de suas concentrações molares em relação à derivada de pH operacional. Ambas as linhas apresentam declividade +1.

b) No ponto onde  $pH_{op} = pk_1'$ , ou seja,  $(H^+)_{op} = k_1'$ , observa-se o seguinte:

A partir das equações (2.51 e 2.52):

$$\log [H_2CO_3^*] = -pC_T - \log 2 = -pC_T - 0,301 \quad (2.57)$$

$$\log [HCO_3^-] = -pC_T - \log 2 = -pC_T - 0,301 \quad (2.58)$$

Portanto, neste ponto as concentrações de  $H_2CO_3^*$  e  $HCO_3^-$  são iguais e se interceptam à 0.301 unidades abaixo da linha de

$C_T$ . As curvas de transição começam no ponto de uma unidade de  $pH_{op}$  abaixo de  $pk_1'$  e terminam em cerca de uma unidade de  $pH_{op}$  acima de  $pk_1'$ . Estas curvas são traçadas passando através do ponto dado pelas equações (2.57 e 2.58), ou seja, ponto 1 da Fig. 2.1.

c) Na região onde  $pk_1' \ll pH_{op} \ll pk_2'$ , ou seja,  $k_1' \gg (H^+)_{op} \gg k_2'$ .

A partir da equação (2.51) se obtém:

$$\log [H_2CO_3^*] = -pC_T - pH_{op} \quad (2.59)$$

A declividade da linha  $[H_2CO_3^*]$  nesta faixa de pH é dada por:

$$\frac{\partial \log [H_2CO_3^*]}{\partial pH_{op}} = -1 \quad (2.60)$$

ou seja, a linha  $[H_2CO_3^*]$  é uma linha reta com declividade -1.

A partir da equação (2.52), obtém-se o traçado da linha  $[HCO_3^-]$  como se segue:

$$\log [HCO_3^-] = -pC_T \quad (2.61)$$

isto é, a linha  $[HCO_3^-]$  é horizontal e possui uma ordenada igual à da linha  $C_T$ .

Com relação à linha  $[CO_3^{=}]$ , o seu traçado é dado por:

$$\log [CO_3^{=}] = -pC_T + pH_{op} \quad (2.62)$$

ou seja, trata-se de uma linha reta com declividade +1 uma vez que a derivada do logaritmo decimal de  $CO_3^{=}$  em relação à derivada de  $pH_{op}$  é +1.

d) No ponto onde  $\text{pH}_{\text{op}} = \text{pk}'_2$ , ou seja,  $(\text{H}^+)_{\text{op}} = k'_2$ .

Observa-se o seguinte:

A partir das equações (2.52 e 2.53) obtem-se para este ponto em particular:

$$\log [\text{HCO}_3^-] = -\text{pC}_T - \log 2 = -\text{pC}_T - 0.301 \quad (2.63)$$

$$\log [\text{CO}_3^{=}] = -\text{pC}_T - \log 2 = -\text{pC}_T - 0.301 \quad (2.64)$$

isto é, neste ponto as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$  são iguais e se interceptam no ponto dado pelas equações (2.63 e 2.64), ou seja, ponto 2 da Fig. 2.1 a 0.301 unidades abaixo da linha de  $\text{C}_T$ .

e) Faixa de  $\text{pH}_{\text{op}}$  onde  $\text{pH}_{\text{op}} \gg \text{pk}'_2$ , ou seja,  $(\text{H}^+)_{\text{op}} \ll k'_2$ .

Neste caso se obtém:

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = -\text{pC}_T + \text{pk}'_2 - \text{pH}_{\text{op}} \quad (2.65)$$

ou seja, a linha  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  possui declividade -1 pois  $\partial \log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \partial \text{pH}_{\text{op}} = -1$ . Nesta faixa de pH, predomina a espécie  $[\text{CO}_3^{=}]$  e, portanto, seu traçado é dado por:

$$\log [\text{CO}_3^{=}] = -\text{pC}_T \quad (2.66)$$

ou seja, a linha  $[\text{CO}_3^{=}]$  é constante em relação ao  $\text{pH}_{\text{op}}$  desta região e é representada pela linha horizontal de  $\text{C}_T$ .

O diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times -\log [\text{espécies}]$  ou  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_T$ , dado pela Fig. 2.1, representa pictoricamente as condições de dissociação das espécies carbônicas para qualquer pH operacional.



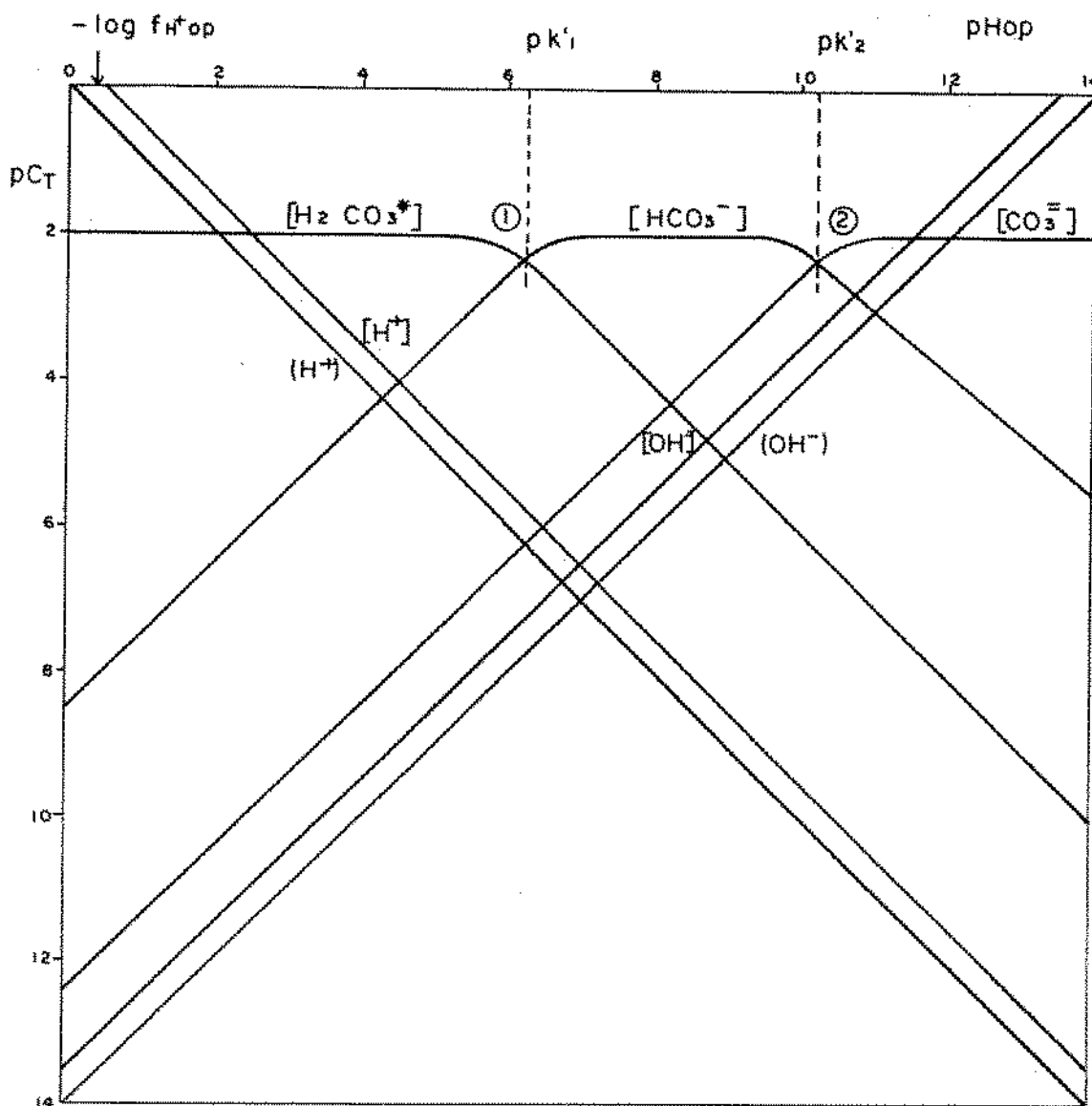


Fig. 2.1 - "Distribuição das Espécies Carbônicas com o  $pH_{op}$ , para  $C_T = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $pk'_1 = 6,3$ ,  $pk'_2 = 10,3$  e  $T = 25^\circ \text{C}$ ."

## 2.4 - Pontos de Equivalência do Sistema Carbônico

O diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_T$  é muito conveniente para se interpretar os pontos de equivalência do sistema carbônico.

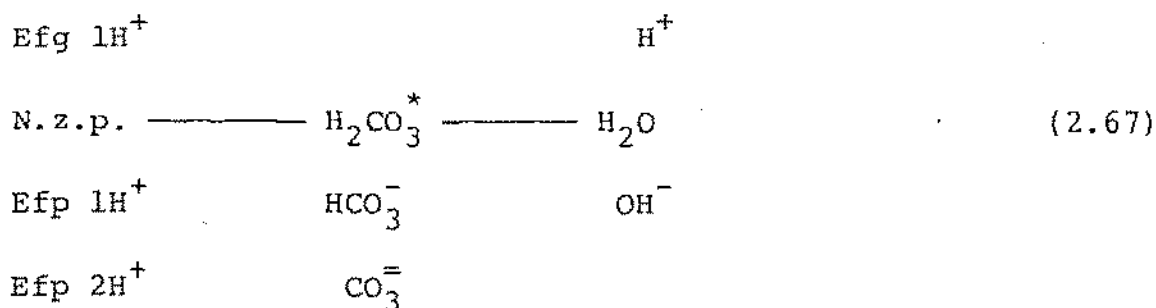
Ponto de equivalência pode ser definido como sendo o pH estabelecido em uma água quando  $x$  moles de um ácido (ou base) fraco é adicionado à 1 litro de água pura. Os  $x$  moles. $\text{l}^{-1}$  se constituem na solução equivalente. Portanto, o ponto de equivalência depende essencialmente da massa de ácido ou de base adicionada à solução.

Como meio auxiliar para a determinação de pontos de equivalência é utilizada a "equação de balanço de próton" desenvolvida por Loewenthal (1976)<sup>4</sup>. Esta equação substitue a relação de balanço de carga de elétrons e contém apenas as espécies que afetam diretamente o pH. Ela envolve o conceito de níveis de próton onde o nível chamado de "zero próton" é definido pela espécie principal do sistema antes de sua adição com a água.

Na equação de balanço de próton, a soma das espécies que ganham moléculas do ion hidrogênio é igualada àquela das espécies que perdem moléculas do ion  $\text{H}^+$ .

No caso particular do sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ , três soluções equivalentes são analisadas e estas fornecem três pontos de equivalência (ver Fig 2.2), a saber:

a) Considere-se que  $C_T$  moles. $\text{l}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  são adicionados à água pura. Neste caso, o nível de zero próton é dado pelas espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e a equação de balanço de próton é desenvolvida a partir do seguinte esquema:



onde,

N.z.p. = nível de zero proton

Efg = espécies formadas pelo ganho de ...  $\text{H}^+$

Efp = espécies formadas pela perda de ...  $\text{H}^+$

Para eletroneutralidade da solução, a soma das espécies que ganham  $\text{H}^+$  é igual aquela das espécies que perdem  $\text{H}^+$ , ou seja, obtém-se a seguinte equação de balanço de proton:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (2.68)$$

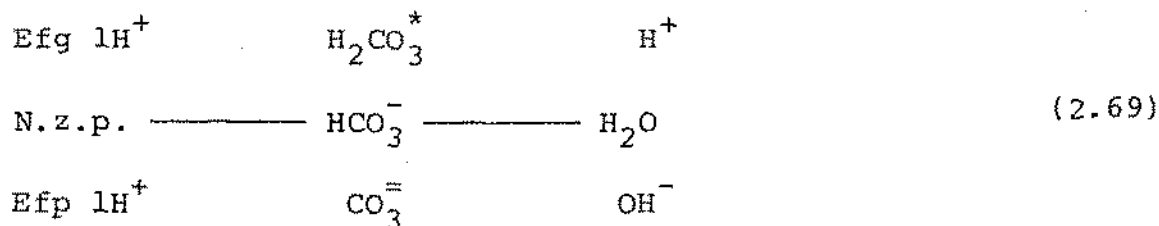
A interseção do lado esquerdo (Linha A) com o lado direito (Linha B) da equação (2.68) define, no diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_T$ , o pH da solução. Neste caso em particular, o pH recebe o nome de "ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ " ( $\text{pH}_{\text{el}}$  na Fig. 2.2). Este pH varia com a temperatura,  $\text{pk}_1$  e principalmente com a concentração total das espécies carbônicas,  $\text{C}_T$ .

A solução, neste caso, é denominada de "solução equivalente  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ou solução equivalente  $\text{CO}_2$ ".

Observe-se que na Fig. 2.2, a linha 2  $[\text{CO}_3^{=}]$  é representada à 0.301 unidades acima da linha  $[\text{CO}_3^{=}]$ .

b) No caso de uma solução  $\text{C}_T$  moles. $\text{l}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$  adicionada à água pura, o nível de zero proton é dado pelas es

pêcies  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Neste caso, a equação de balanço de próton é obtida a partir do esquema:



ou seja, igualando-se a soma das espécies que ganham  $\text{H}^+$  com a soma das espécies que perdem  $\text{H}^+$ , obtem-se:

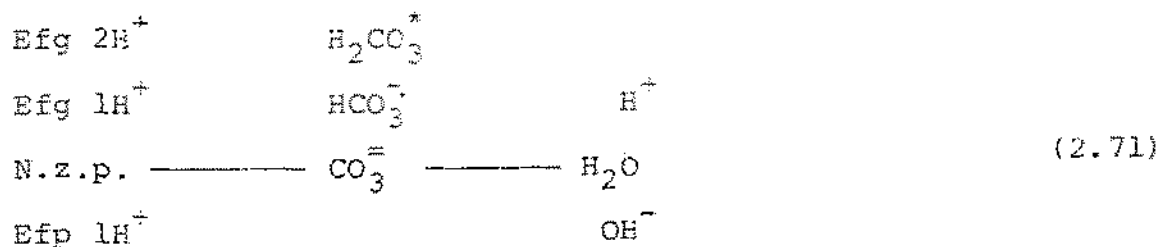
$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (2.70)$$

Chamando-se de Linha C e Linha D, os lados esquerdo e direito, respectivamente, da equação (2.70), a interseção destas linhas mostra o pH estabelecido na solução. Este pH ( $\text{pH}_{e2}$  na Fig. 2.2) é denominado de "ponto de equivalência de  $\text{HCO}_3^-$ " e depende principalmente de  $\text{pk}_1'$  e  $\text{pk}_2'$  e da temperatura e independe de  $C_T$ .

Neste caso em particular, a solução é cognominada de "solução equivalente  $\text{HCO}_3^-$ ".

c) Ao se adicionar  $C_T$  moles. $\text{l}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{=}$  em água pura, a estimativa de pH é feita como se segue:

Elabora-se inicialmente o esquema de níveis de próton a fim de se determinar a equação de balanço de próton, ou seja:



isto é, a equação de balanço de proton é dada por:

$$2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (2.72)$$

O pH estabelecido na solução é dado pela interseção das Linhas E e F (lados esquerdo e direito da equação (2.72), respectivamente), ou seja,  $\text{pH}_{e3}$  na Fig. 2.2. Este pH é denominado de "ponto de equivalência do  $\text{CO}_3^{--}$  e depende da temperatura,  $C_T$  e de  $\text{pk}_2'$ . Para este caso, a solução recebe o nome de "solução equivalente  $\text{CO}_3^{--}$ ".

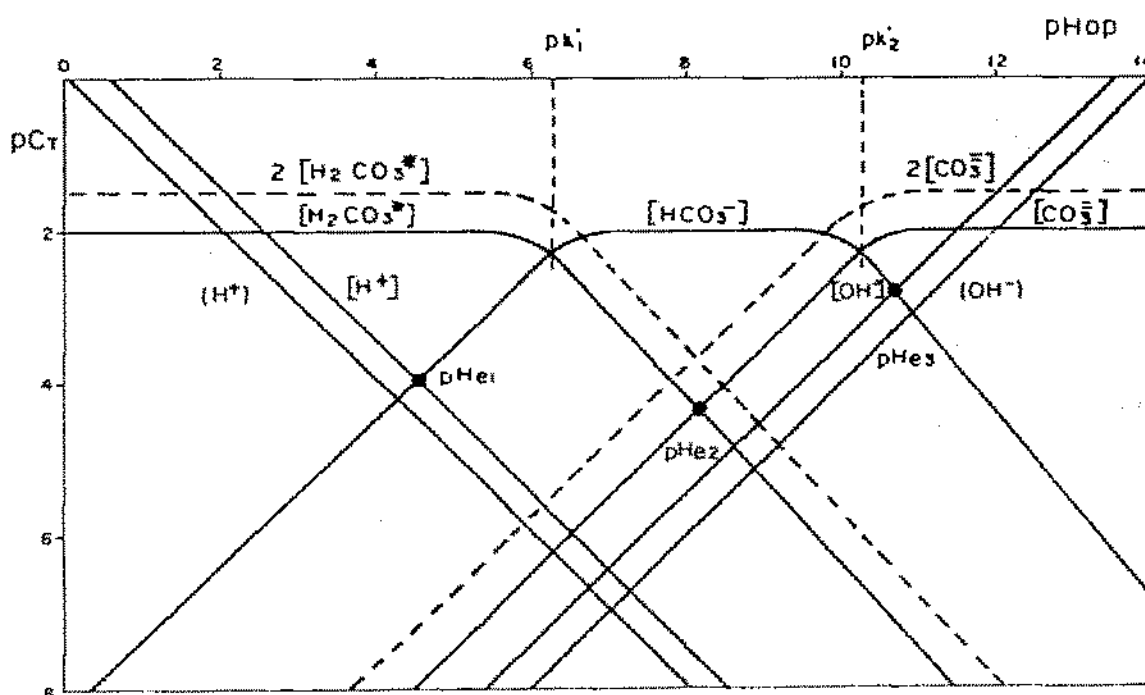


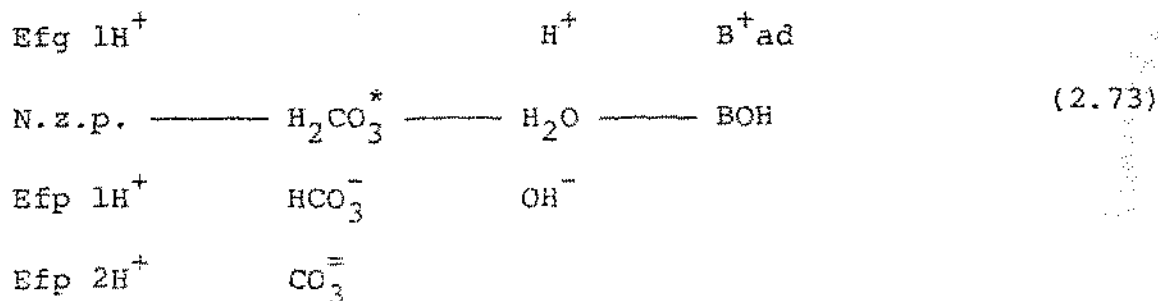
Fig. 2.2 - "Pontos de Equivalência, pHe, do Sistema Carbônico à 25 °C."

## 2.5 - Conceituação de Alcalinidade e Acidez

Com a finalidade de se interpretar os conceitos de Alcalinidade e de Acidez, considere-se que as três soluções equivalentes anteriormente definidas (ou seja, as soluções equivalentes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$ ) recebem a adição de um ácido forte e de uma base forte. A interpretação da dosagem química para cada solução equivalente é feita como segue:

1) Solução Equivalente  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ou  $\text{CO}_2$ 

a) Adicionando-se uma base forte tal que  $\text{BOH}$ , à uma solução equivalente x molar de  $\text{CO}_2$  leva à seguinte equação de balanço de prótons, ou seja, a partir do esquema da equação (2.67) para  $\text{B}^+$  adicionada:



onde,

ad = adicionada

Igualando-se a soma das espécies que ganham  $\text{H}^+$  com aquela das espécies que perdem  $\text{H}^+$ , se obtém a equação do balanço de prótons, ou seja:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] \text{ ad} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (2.74)$$

isto é, resolvendo-se para  $[\text{B}^+] \text{ ad}$ :

$$[B^+]_{ad} = -[H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2.75a)$$

onde,

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

A base forte adicionada à solução equivalente  $H_2CO_3^*$  é denominada de Alcalinidade de  $H_2CO_3^*$  ou Alcalinidade Total ou, simplesmente, Alcalinidade. Portanto,

$$[Alc] = -[H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2.75b)$$

onde,

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

A fim de se interpretar o pH estabelecido na solução, a concentração de  $B^+$  deve ser traçada no diagrama  $pH_{op} \times pC_T$  (na mesma ordenada de  $C_T$ ). O local onde  $[B^+]$  interceptar o lado direito da equação (2.74) definirá o pH da solução. Neste caso, o pH estabelecido é denominado de ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ , ou  $pH_{e1}$  (já definido anteriormente).

Caso  $C_T$  e  $pH_{op}$  sejam valores inicialmente conhecidos, pode-se afirmar que a solução foi preparada ao se adicionar à água pura,  $CO_2$  + Base forte.

A quantidade de base forte 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.

b) A adição de um ácido forte tal que HCl à uma solução equivalente X molar de  $CO_2$  resulta na seguinte equação de balanço de prótons:

$$[H^+] = [Cl^-]_{ad} + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{=}] + [OH^-] \quad (2.76)$$

onde,

$[Cl^-]_{ad}$  = concentração molar do ácido forte adicionado à solução equivalente  $H_2CO_3^*$ .

Resolvendo-se a equação (2.76) para  $[Cl^-]_{ad}$ , vem que:

$$[Cl^-]_{ad} = [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{=}] - [OH^-] \quad (2.77a)$$

A concentração do ácido forte adicionado é denominada de Acidez de  $H_2CO_3^*$  ou Acidez Mineral, ou seja:

$$[Ac\ H_2CO_3^*] = [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{=}] - [OH^-] \quad (2.77b)$$

Analisando-se a equação (2.77), observa-se que  $[H^+] > -2[CO_3^{=}] - [HCO_3^-] - [OH^-]$ , ou seja:

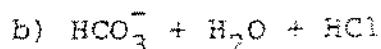
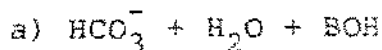
$$[Cl^-]_{ad} = [H^+] \quad (2.78)$$

Portanto, a solução tem um pH abaixo do ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ ,  $pH_{el}$ .

A fim de se titular de volta até o  $pH_{el}$ , é necessário se adicionar à solução, uma base forte. Neste caso, pode-se dizer que a solução tem uma Alcalinidade negativa.

## 2) Solução Equivalente $HCO_3^-$

Supõe-se inicialmente, que o pH estabelecido numa água se deve à adição de uma base forte ou de um ácido forte à solução equivalente  $HCO_3^-$ , ou seja, respectivamente:



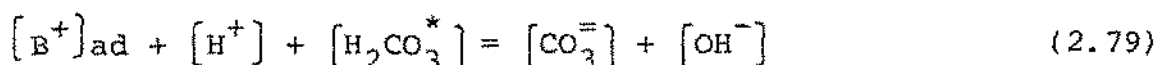


Dependendo da posição do pH em relação ao ponto de equivalência de  $\text{HCO}_3^-$ , isto é,  $\text{pH}_{e2}$ , esta água pode ter Alcalinidade de  $\text{HCO}_3^-$  ou Acidez de  $\text{HCO}_3^-$ .

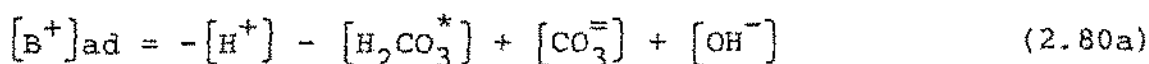
As quantidades de massa, ou seja, as concentrações de ácido forte ou de base forte adicionadas são medidas ao se titular de volta ao  $\text{pH}_{e2}$ .

Se o pH está acima do ponto de equivalência de  $\text{HCO}_3^-$ , a solução foi preparada adicionando-se base forte à solução equivalente  $\text{HCO}_3^-$ , ou seja, o caso (a) supra citado.

A equação do balanço de prótons, à partir da equação (2.69) para BOH adicionada é dada por:

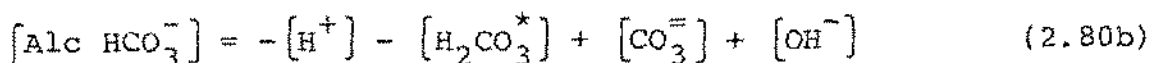


Resolvendo-se para  $[\text{B}^+]_{\text{ad}}$ , vem que:



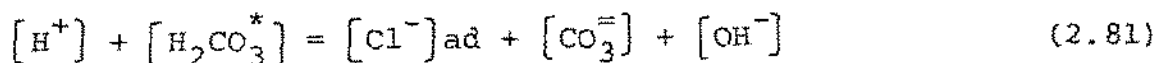
A equação (2.80a) é denominada Alcalinidade de  $\text{HCO}_3^-$  ou Alcalinidade à fenolftaleína.

Em resumo, se tem:



= concentração de ácido forte necessária para ti  
tular de volta ao  $\text{pH}_{e2}$ ;  
= Acidez de  $\text{HCO}_3^-$  negativa.

Se o pH está abaixo do  $\text{pH}_{e2}$ , a solução se consti  
tue no caso (b) supra citado. Neste caso, a equação do ba  
lanço de prótons é dada por:



Resolvendo-se a equação (2.81) para  $[Cl^-]_{ad}$ , vem que:

$$[Cl^-]_{ad} = [H^+] + [H_2CO_3^*] - [CO_3^{=}] - [OH^-] \quad (2.82)$$

= Acidez de  $HCO_3^-$  ou Acidez de  $CO_2$  livre;

= Alcalinidade de  $HCO_3^-$  negativa;

= Concentração de base forte necessária para se titular de volta à  $pH_{e2}$ .

A fim de se determinar se realmente o pH está abaixo de  $pH_{e2}$ , considere-se que nesta faixa de pH:

$$[Cl^-]_{ad} = [H_2CO_3^*] \quad (2.83)$$

Portanto,  $[Cl^-]_{ad}$  se identifica com a linha  $[H_2CO_3^*]$  no diagrama  $pH_{op} \times \log C_T$  e a solução tem pH abaixo de  $pH_{e2}$ .

### 3) Solução Equivalente $CO_3^{=}$

De forma semelhante às outras duas soluções equivalentes aqui discutidas, dois casos são analisados, a saber:

a) Se o pH está acima do ponto de equivalência de  $CO_3^{=}$ ,  $pH_{e3}$ , a solução foi preparada pela adição de uma base forte à solução equivalente  $CO_3^{=}$ .

A equação do balanço de prótons para a solução  $CO_3^{=} + H_2O + BOH$  é dada por:

$$[B^+]_{ad} + [H^+] + 2[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] = [OH^-] \quad (2.84)$$

Resolvendo-se a equação (2.84) para  $[B^+]_{ad}$ , obtém-se:

$$[B^+]_{ad} = -[H^+] - 2[H_2CO_3^*] - [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (2.85)$$

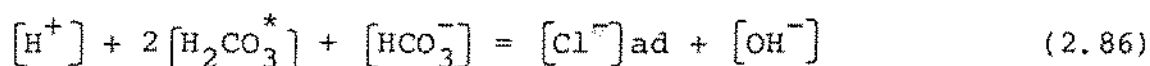
= Alcalinidade de  $CO_3^{=}$  ou Alcalinidade Cástica;

= Acidez negativa;

= Concentração de ácido forte necessária para titular de volta à  $\text{pH}_{e3}$ .

b) Se o pH está abaixo de  $\text{pH}_{e3}$ , diz-se que a solução foi preparada pela adição de um ácido forte à solução equivalente  $\text{CO}_3^{=}$ .

A equação do balanço de prótons que se lhe corresponde é dada por:



Resolvendo-se a equação (1.86) para  $[\text{Cl}^-]_{\text{ad}}$ , vem que:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ad}} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] \quad (2.87)$$

= Acidez de  $\text{CO}_3^{=}$  ou Acidez Total;

= Alcalinidade Cástica negativa;

= Concentração de base forte adicionada para se titular de volta à  $\text{pH}_{e3}$ .

A Fig. 2.3 abaixo, mostra a interpretação da Alcalinidade e Acidez e suas formas no diagrama  $\text{pH}_{\text{op}} \times \text{pC}_T$ .

Para um ácido diprótico, três parâmetros de massa são possíveis de serem medidos caso os pontos de equivalência possam ser identificados.

Se os valores de Alcalinidade, Acidez e pH operacional ou medido forem conhecidos, é possível determinar todas as concentrações das espécies do sistema analisado.

Na realidade, basta apenas que se conheça um parâmetro de massa e o  $\text{pH}_{\text{op}}$  para que se possa determinar as demais concentrações. O inverso também é verdadeiro, ou seja,

se dois parâmetros de massa são conhecidos é possível determinar o  $\text{pH}_{\text{op}}$  caso os valores de  $\text{pK}'_1$  e  $\text{pK}'_2$  sejam conhecidos.

Os parâmetros de massa acima definidos podem ser relacionados entre si. Por exemplo, adicionando-se as equações (2.75b e 2.87), obtem-se a concentração total das espécies carbônicas,  $C_T$  ou seja:

$$\text{Alcalinidade} + \text{Acidez} = 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + 2[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] = 2C_T \quad (2.88)$$

Subtraindo-se a equação (2.87) da equação (2.75b), obtém-se uma relação que liga a Alcalinidade e a Acidez com a Alcalinidade à Fenolftaleína, ou seja:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidade} - \text{Acidez} &= -2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - 2[\text{H}^+] + 2[\text{CO}_3^{=}] + 2[\text{OH}^-] \quad (2.89) \\ &= 2 \text{Alcalinidade à Fenolftaleína} \end{aligned}$$

O inter-relacionamento entre  $C_T$  e as várias formas de Alcalinidade e Acidez é ilustrado na Fig. 2.4 abaixo (Loewenthal e Marais)<sup>4</sup>.

É possível também se determinar a relação entre a Alcalinidade Total e a Concentração das espécies carbônicas. Conhecendo-se o valor da Alcalinidade e o pH operacional de uma água, as concentrações de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$  são dadas respectivamente por:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{[\text{Alc}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{(K'_1/(\text{H}^+)_{\text{op}} + 2K'_1K'_2/(\text{H}^+)_{\text{op}}^2)} \quad (2.90)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{Alc}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{(1 + 2K'_2/(\text{H}^+)_{\text{op}})} \quad (2.91)$$

$$[\text{CO}_3^{=}] = \frac{[\text{Alc}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{(2 + (\text{H}^+)_{\text{op}}/K_2')} \quad (2.92)$$

A concentração total das espécies carbônicas,  $C_T$ , em termos de Alcalinidade e de pH operacional, é dada por:

$$C_T = \left( \frac{(\text{H}^+)_{\text{op}}}{K_1'} + \frac{K_1'}{(\text{H}^+)_{\text{op}}} + 1 \right) \frac{[\text{Alc}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{\left\{ 1 + 2K_2'/(\text{H}^+)_{\text{op}} \right\}} \quad (2.93)$$

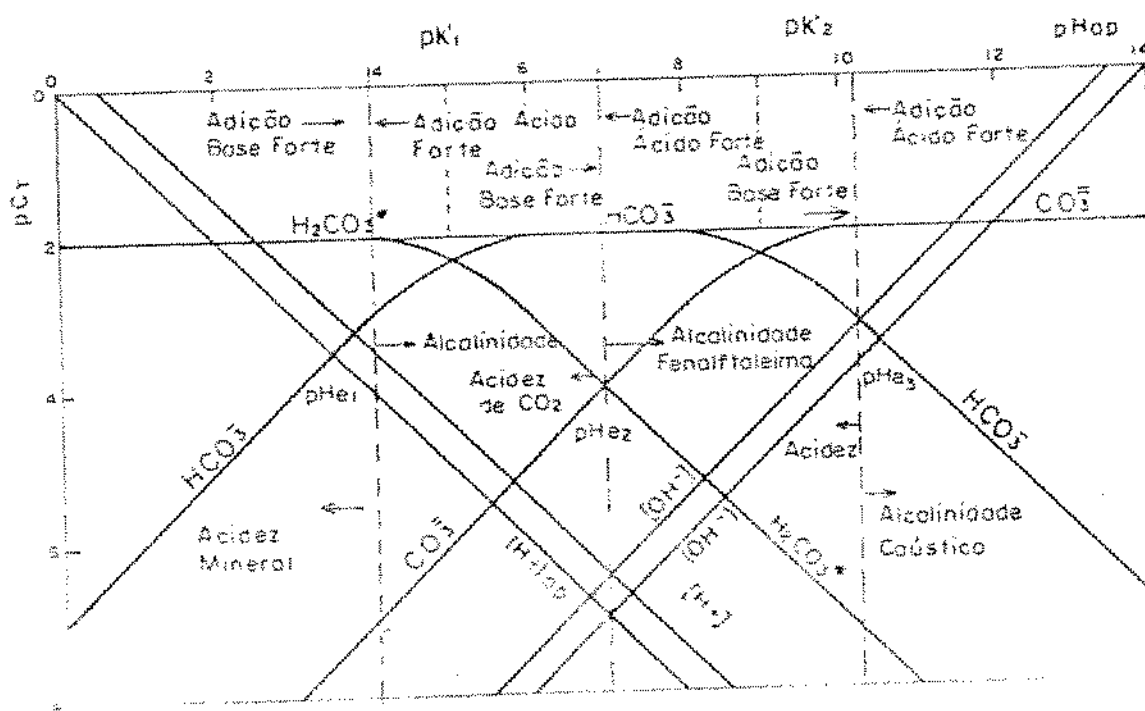


Fig. 2.3 - "Conceituação de Alcalinidade e Acididez e seus formas no Diagrama pH<sub>op</sub> x pC<sub>T</sub>".

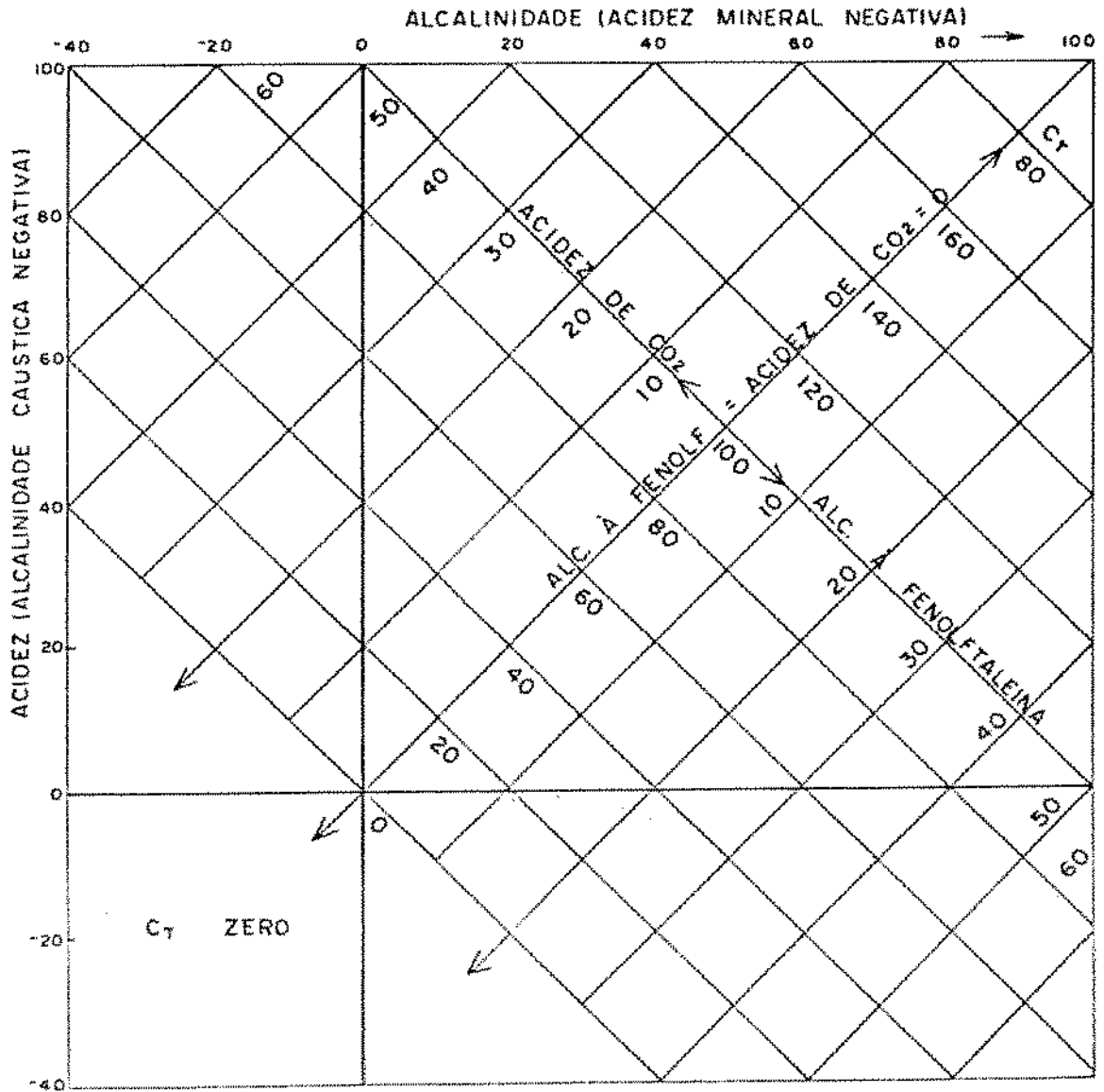


Fig. 2.4 - "Inter-relação entre  $C_T$  e as várias formas de Alcalinidade e Acidez ou Diagrama de Massas.

## 2.6 - Capacidade de Tamponação

A expressão da capacidade de tamponação forma a base para o entendimento dos conceitos de Alcalinidade e Acidez do sistema sob análise.

O índice ou capacidade de tamponação,  $\beta$ , é definido como sendo o número de moles de íon hidrogênio necessário para causar uma mudança unitária positiva no pH, ou seja:

$$\beta = -\partial C_a / \partial \text{pH} = \partial C_b / \partial \text{pH} \quad (2.94)$$

onde,

$C_a$  e  $C_b$  = concentração molar de ácido forte e de base forte adicionados, respectivamente, em moles.l<sup>-1</sup>.

A equação da capacidade de tamponação de um ácido diprótico pode ser aproximada à equação da capacidade de tamponação de dois ácidos monopróticos com  $C_T$  idênticos caso a relação entre as sucessivas constantes de ionização seja maior que cem, ou seja,  $K_1'/K_2' > 100$  (Loewenthal e Marais, 1976)<sup>4</sup>.

No caso particular do sistema carbônico esta hipótese é válida e a equação de tamponação deste sistema é dada por:

$$\beta_T = \beta_{H_2O} + \beta_{H_2CO_3^*} + \beta_{HCO_3^-} \quad (2.95)$$

onde,

$\beta_T$  = capacidade total de tamponação;

$\beta_{H_2O}$ ,  $\beta_{H_2CO_3^*}$  e  $\beta_{HCO_3^-}$  = componentes de  $\beta_T$  devido à dissociação da água, de  $H_2CO_3^*$  para  $HCO_3^-$  e de

$\text{HCO}_3^-$  para  $\text{CO}_3^{=}$ , respectivamente.

Considerando-se o efeito da atividade operacional do íon hidrogênio, os valores de  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\beta_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$  e  $\beta_{\text{HCO}_3^-}$  são dados respectivamente por:

$$\beta_{\text{H}_2\text{O}}/2,303 = (\text{H}^+)_{\text{op}} + [\text{OH}^-] \quad (2.96)$$

$$\beta_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}/2,303 = \frac{C_T K_1' (\text{H}^+)_{\text{op}}}{(K_1' + (\text{H}^+)_{\text{op}})^2} \quad (2.97)$$

$$\beta_{\text{HCO}_3^-}/2,303 = \frac{C_T K_2' (\text{H}^+)_{\text{op}}}{(K_2' + (\text{H}^+)_{\text{op}})^2} \quad (2.98)$$

ou seja,  $\beta$  total é dado por:

$$\beta_T/2,303 = (\text{H}^+)_{\text{op}} + [\text{OH}^-] + \frac{C_T K_1' (\text{H}^+)_{\text{op}}}{(K_1' + (\text{H}^+)_{\text{op}})^2} + \frac{C_T K_2' (\text{H}^+)_{\text{op}}}{(K_2' + (\text{H}^+)_{\text{op}})^2} \quad (2.99)$$

Uma outra expressão de  $\beta_T$  muito útil porque envolve expressões de balanço de massa é dada por:

$$\beta_T/2,303 = f\text{H}_{\text{op}}^+ [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-]} + \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{=}]} \quad (2.100)$$

Na Fig. 2.5 é mostrado o traçado do diagrama de tarponação no diagrama de  $\text{pH}_{\text{op}}$  X  $\text{pC}_T$ . Este traçado especial é obtido ao se analisar a relação entre pH operacional, os pontos de equivalência do sistema e as constantes de dissociação  $K_1'$  e  $K_2'$ .

Para a obtenção deste traçado, procede-se a seguinte



análise:

a) Na região de  $\text{pH}_{\text{op}}$  abaixo de  $\text{pH}_{\text{el}}$ , ou seja, onde  $(\text{H}^+)_{\text{op}} \gg [\text{H}^+]_{\text{el}}$ , a linha de influência no sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{H}^+]$ . Portanto, a partir da equação (2.100), obtém-se:

$$\beta_{\text{T}}/2,303 = f_{\text{HOp}}^+ [\text{H}^+] \quad (2.101)$$

ou seja:

$$\log \beta_{\text{T}}/2,303 = \log f_{\text{HOp}}^+ + \log [\text{H}^+]$$

$$\log \beta_{\text{T}}/2,303 = -\text{pH}_{\text{op}} \quad (2.102)$$

e o traçado acompanha a linha  $[\text{H}^+]$  com declividade -1.

b) No ponto onde  $\text{pH}_{\text{op}} = \text{pH}_{\text{el}}$ , as linhas  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{HCO}_3^-]$  se interceptam e, portanto, neste ponto, elas são iguais.

A partir da equação (2.100), desprezando-se o coeficiente de atividade  $f_{\text{HOp}}^+$ , vem que:

$$\beta_{\text{T}}/2,303 = 2[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{H}^+] \quad (2.103)$$

ou seja:

$$\begin{aligned} \log \beta_{\text{T}}/2,303 &= \log [\text{HCO}_3^-] + 0,301 \\ &= \log [\text{H}^+] + 0,301 \end{aligned} \quad (2.104)$$

Portanto, a linha que representa  $\beta_{\text{T}}/2,303$  ocorre a 0,301 unidades acima do ponto  $\text{pH}_{\text{el}}$ .

c) Na região entre os pontos  $\text{pH}_{\text{el}}$  e  $\text{pK}_1'$ , observa-se que  $[\text{H}^+] \ll [\text{HCO}_3^-] \ll [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ , portanto, nesta região:

$$\log \beta_T/2,303 = \log [\text{HCO}_3^-] \quad (2.105)$$

ou seja, nesta região,  $\beta_T/2,303$  simplesmente segue a linha  $[\text{HCO}_3^-]$ .

d) No ponto onde  $\text{pH}_{\text{op}} = \text{pK}'_1$ , onde as concentrações de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  e de  $\text{HCO}_3^-$  são iguais e maiores que a soma das concentrações de  $\text{H}^+$  e de  $\text{CO}_3^{=}$ , vem que:

$$\log \beta_T/2,303 = \log [\text{HCO}_3^-]/2 = \log [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/2 \quad (2.106)$$

ou seja:

$$\log \beta_T/2,303 = \log [\text{HCO}_3^-] / 0,301 \quad (2.107)$$

Neste ponto, a linha da capacidade de tamponação cai de 0,301 unidades abaixo de  $\text{pK}'_1$ .

e) Na região onde  $\text{pK}'_1 < \text{pH}_{\text{op}} < \text{pK}'_2$ , observa-se que:

$$[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \gg [\text{CO}_3^{=}] \gg [\text{H}^+]$$

portanto,

$$\log \beta_T/2,303 = \log [\text{HCO}_3^-] \quad (2.108)$$

ou seja, a linha de  $\beta$  segue a linha de  $[\text{HCO}_3^-]$ .

f) No ponto onde  $\text{pH}_{\text{op}} = \text{pH}_{e2}$  e onde as concentrações de  $\text{CO}_3^{=}$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  se interceptam, observa-se que:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{=}] + [\text{HCO}_3^-] \gg [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$$

Portanto, à partir da equação (2.100), obtém-se:

$$\log \beta_T/2,303 = \log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \log 2 = \log[\text{CO}_3^{=}] + \log 2 \quad (2.109)$$

ou seja:

$$\log \beta_T/2,303 = \log[\text{CO}_3^{=}] + 0,301 \quad (2.110)$$

A linha de  $\beta_T$  se encontra a 0,301 unidades acima de  $\text{pH}_{e2}$ .

g) Na região entre os pontos  $\text{pH}_{e2}$  e  $\text{pK}_2^1$ , a linha de  $\beta_T$  é dada por:

$$\log \beta_T/2,303 = \log[\text{CO}_3^{=}] \quad (2.111)$$

ou seja, ela segue simplesmente a linha de  $[\text{CO}_3^{=}]$ .

h) No ponto onde  $\text{pH}_{op} = \text{pK}_2^1$ , as linhas de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$  se interceptam, portanto,

$$\beta_T/2,303 = [\text{CO}_3^{=}]/2 = [\text{HCO}_3^-]/2 \quad (2.112)$$

ou seja:

$$\log \beta_T/2,303 = \log[\text{CO}_3^{=}] - \log 2 = \log[\text{CO}_3^{=}] - 0,301 \quad (2.113)$$

ou seja, a linha de  $\beta_T$  está a 0,301 unidades abaixo de  $\text{pK}_2^1$ .

i) Na região entre  $\text{pK}_2^1$  e  $\text{pH}_{e3}$  a linha de  $\beta_T$  segue a linha de  $[\text{HCO}_3^-]$ , ou seja:

$$\log \beta_T/2,303 = \log[\text{HCO}_3^-] \quad (2.114)$$

j) No ponto onde  $\text{pH}_{op} = \text{pH}_{e3}$ , as linhas  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{HCO}_3^-]$  são iguais e, por isso:

$$\log \beta_T/2,303 = \log 2 + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{OH}^-] + 0,301 \quad (2.115)$$

ou seja, a linha de  $\beta_T$  está à 0,301 unidades acima de  $\text{pH}_{e3}$ .

1) Na região onde  $\text{pH}_{\text{op}} > \text{pH}_{e2} > \text{pK}_2'$ , predomina a linha de  $[\text{OH}^-]$ , portanto:

$$\log \beta_T/2,303 = \log [\text{OH}^-] \quad (2.116)$$

A análise da Fig. 2.5 mostra que aparece claramente um máximo nos pontos (d) e (h) e, um mínimo nos pontos (b) e (f). Estes pontos correspondem aos pontos de inflexão na curva de titulação onde é traçada a relação entre a concentração de ácido (ou base) forte adicionada e a concentração total das espécies carbônicas,  $C_T$ . Portanto, estes pontos podem ser identificados e se torna possível a determinação da quantidade de ácido (ou base) forte adicionada necessária para ajustar o pH dos pontos de equivalência do sistema. (ver Fig. 2.6).

Na Fig. 2.6 está indicado, em separado, o diagrama da capacidade de tamponação do sistema ora sob análise.

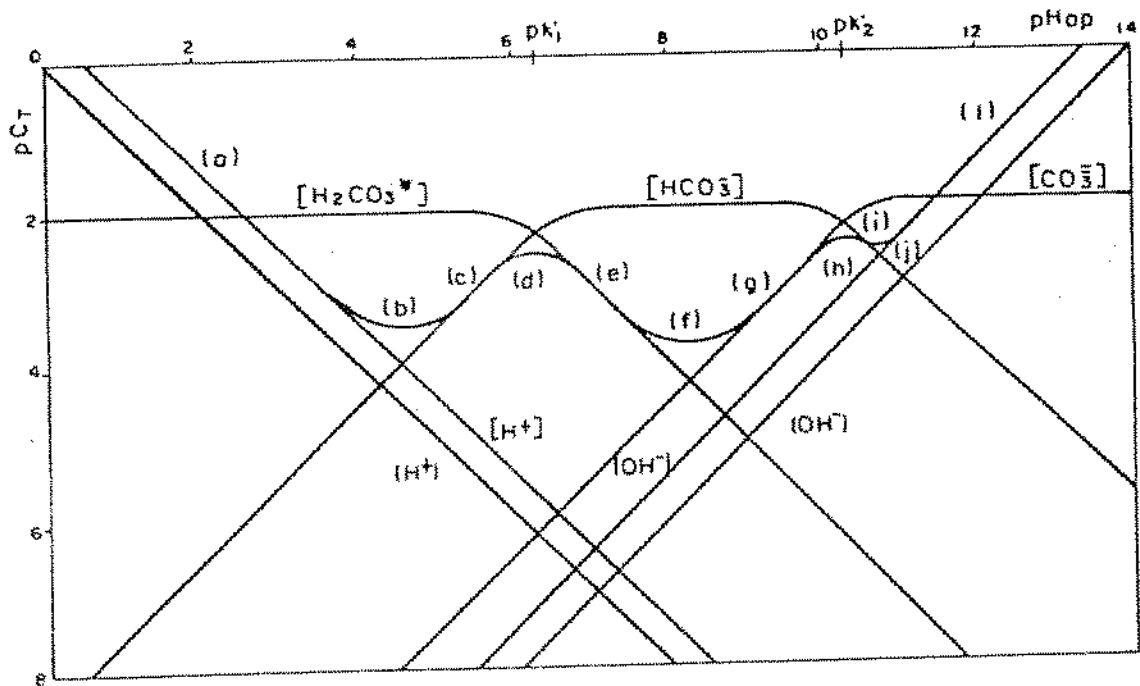


Fig. 2.5 - "Traçado do Diagrama da Capacidade de Tamponação no Diagrama pHop x pCT, para  $C_T=10$  M,  $pK_1=6,3$ ,  $pK_2=10,3$  e  $T=25$  °C."

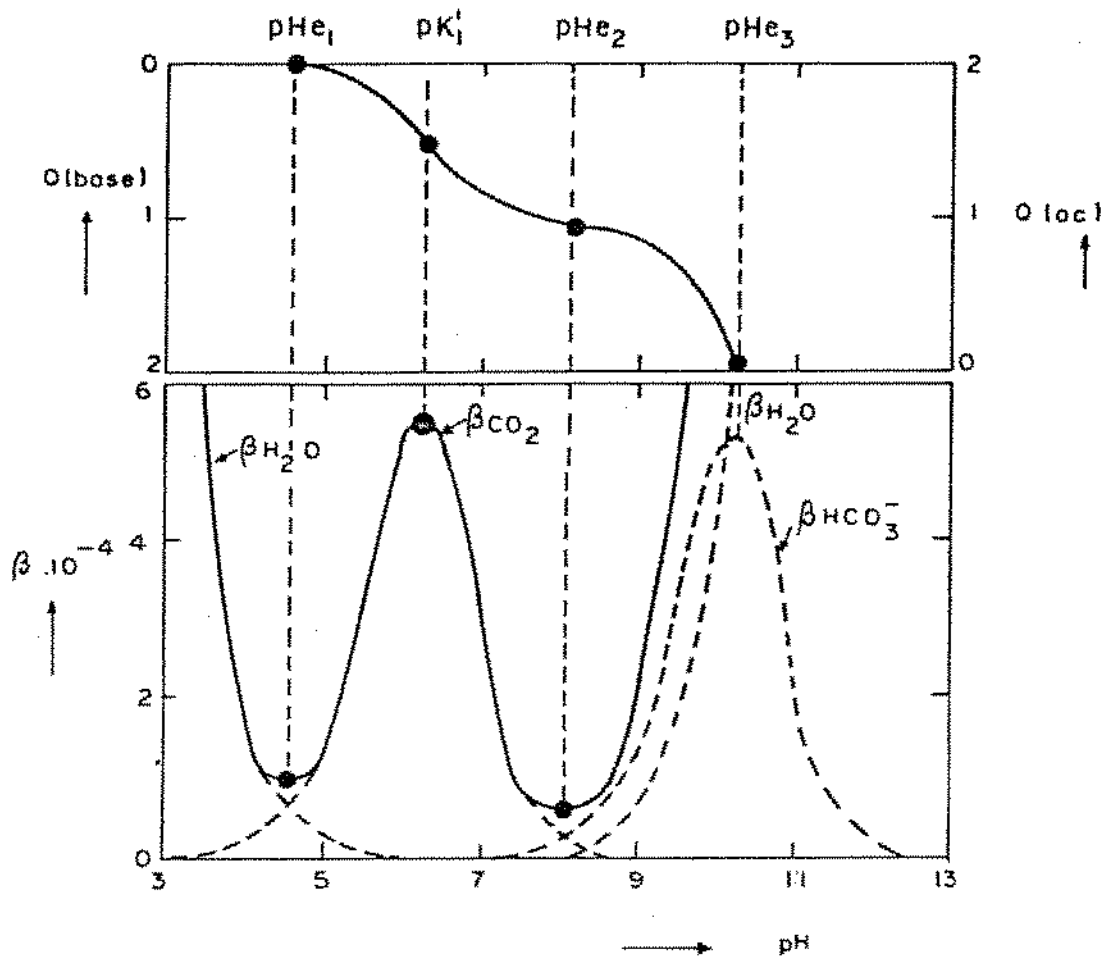


Fig. 2.6 - "Interdependência entre o diagrama da Capacidade de Tamponação e da Curva de Titulação, para o sistema carbônico."

## CAPÍTULO III

### DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL

#### 3.1 - Introdução

A maioria das águas encontradas na natureza possui propriedades alcalinas, ácidas e algumas são neutras. A Alcalinidade de uma água usualmente é causada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio, ou pelos carbonatos e/ou hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio.

No tratamento da água é importante levar em consideração as quantidades das substâncias que causam Alcalinidade e Acidez. As quantidades de ácido ou álcali presentes podem ser determinadas pela análise química quantitativa, e, nesse caso, os resultados são expressos em partes por milhão de carbonatos de cálcio (ppm de  $\text{CaCO}_3$ ). A intensidade da Acidez ou da Alcalinidade pode ser expressa pela concentração de íons  $\text{H}^+$  ou, mais geralmente, pelo pH. Tais valores podem ser determinados por métodos colorimétricos ou métodos eletrométricos.

No presente trabalho foram utilizados o Método Convencional Colorimétrico, o Método Convencional Eletrométrico e a Titulação de Gran para a determinação da Alcalinidade Total das águas sob investigação. O desenvolvimento teó

rico destes métodos se encontra descrito a seguir:

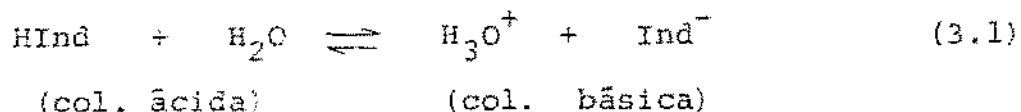
### 1 - Método Convencional Colorimétrico

A titulometria de neutralização compreende: a) titulações de espécies ácidas com solução padrão alcalina e b) titulações de espécies alcalinas com solução padrão ácida.

Comumente, o ponto final na titulometria de neutralização é sinalizado com o auxílio de indicadores ácido-básicos.

Os indicadores ácido-básicos são substâncias orgânicas de elevado peso molecular, que em água ou outros solventes, se comportam como ácidos fracos (indicadores ácidos) ou bases fracas (indicadores básicos) e mudam gradualmente de coloração dentro de uma faixa relativamente estreita de pH, chamada de "Zona de Transição".

A ionização de um indicador do tipo ácido pode ser representada simbolicamente da seguinte maneira:



onde,

HInd - representa o indicador ácido na sua forma não-dissociada com sua coloração ácida.

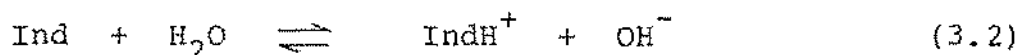
Ind<sup>-</sup> - representa o indicador ácido na sua forma aniônica com sua coloração básica.

A espécie que predomina com sua respectiva coloração,



depende do pH do meio. Em solução fortemente ácida, a espécie  $\text{HInd}$  é a predominante e a solução toma a coloração própria da forma ácida; em solução básica predomina a espécie aniônica e a solução toma a coloração da forma básica.

Semelhantemente, no caso dos indicadores do tipo básico, tem-se:



onde,

$\text{Ind}$  - representa o indicador básico na sua forma não hidrolizada, com sua coloração básica.

$\text{IndH}^+$  - representa o indicador básico na sua forma hidrolizada, com sua coloração ácida.

O que mostra que também a coloração de um indicador do tipo básico depende da concentração do íon hidrogênio.

Desta forma é muito importante, posto que cada indicador possui uma zona de transição própria (ver tabela 3.1), conhecer o ponto da escala do pH em que se situa o ponto de equivalência da titulação e a maneira como o pH varia no curso da titulação, particularmente próximo ao ponto de equivalência.

A Alcalinidade de uma água é a sua medida de neutralizar ácidos, portanto, a determinação da Alcalinidade pode ser considerada como uma titulação de neutralização.

Quando o pH da água se encontra acima do valor 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 a segunda, a titulação é feita

com a adição do indicador metil-orange e conduzida até um pH de aproximadamente 4,5.

Tabela 3.1 - Indicadores usados na Determinação da Alcalinidade. (OHWEILER, O.A., Química Analítica Quantitativa, Vol. 2)<sup>5</sup>.

Indicadores	Col. Ácida	Col. Básica	Zona de Transição
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 está descrita a seguir: (Sawyer, 1967)<sup>6</sup>.

Quando ácidos fracos são titulados com bases fortes, a característica da curva de titulação depende da natureza do ácido fraco, isto é, se ele é monobásico ou polibásico. O pH inicial de uma solução de ácidos fracamente ionizáveis, depende do grau de ionização desses ácidos presentes na solução.

Consideremos a titulação de um ácido monobásico fraco com uma base forte:



Pela lei de ação das massas, podemos escrever:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.4)$$

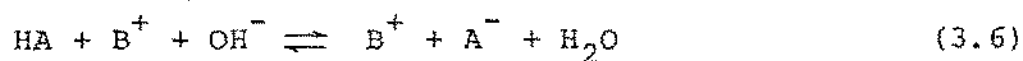
$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad (3.5)$$

onde,

$K_a$  = é a constante de dissociação do ácido monobásico fraco tal que HA.

$K_w$  = é a constante de dissociação da água.

Quando o ácido fraco é titulado com uma base forte temos a seguinte equação de neutralização:



E o balanço de cargas seria:

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

No início da titulação temos apenas a solução inicial com a concentração de  $B^+ = 0$  e  $[OH^-] \ll [H^+]$ , logo:

$$[H^+] = [A^-] \quad (3.8)$$

Substituindo-se na equação (3.4), temos:

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

como:

$$[HA] = C - [A^-] \quad (3.10)$$

onde,

C - concentração total das espécies ácidas

então:

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

Considerando que, no início da titulação temos:

$$[A^-] \ll C \quad (3.12)$$

podemos escrever:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} \quad (3.13)$$

aplicando logarítmo, ficamos com:

$$-\log[H^+] = -1/2 \log K_a - 1/2 \log C \quad (3.14)$$

ou:

$$pH = -1/2 (pK_a - \log C) \quad (3.15)$$

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

$$C = [A^-] + [OH^-] \quad (3.16a)$$

$$C - [A^-] = [CH^-] \quad (3.16b)$$

mas:

$$C - [A^-] = [HA] \quad (3.17)$$

então:

$$[HA] = [OH^-] = K_w / [H^+] \quad (3.18)$$

substituindo na equação (3.9), teremos:

$$1/[H^+] = ([A^-]/K_w K_a)^{1/2} \quad (3.19)$$

considerando que no ponto final da titulação teremos:

$$[A^-] = C \quad (3.20)$$

aplicando logarítmo, ficamos com:

$$pH = 1/2 (\log C + pK_a + pK_w) \quad (3.21)$$

Pela teoria descrita acima, podemos verificar que para ácidos que possuem uma constante de dissociação abaixo de  $10^{-7}$ , o ponto de inflexão vai estar desviado do ponto de inflexão de pH 7. 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, portanto, pode ser usada como o indicador do ponto de inflexão do ácido carbônico que é o ácido constituinte do sistema químico das águas naturais.

## 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, por isso, ela perde sua capacidade de tamponação e, isto leva a

uma queda brusca do pH.

Portanto, quando se adiciona pequenas quantidades de um ácido forte à uma amostra de água natural e o pH é anotado após cada adição do ácido, é possível traçar a curva de pH versus volume de ácido adicionado. Esta curva é chamada de Curva de Titulação (ver Fig. 3.1 abaixo) e, permite a identificação do ponto de equivalência ao se determinar o ponto onde há inflexão na curva. Afim 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, isto é,  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  em função do volume de ácido adicionado. Este gráfico apresenta um máximo no ponto de equivalência desejado (ponto de inflexão da curva).

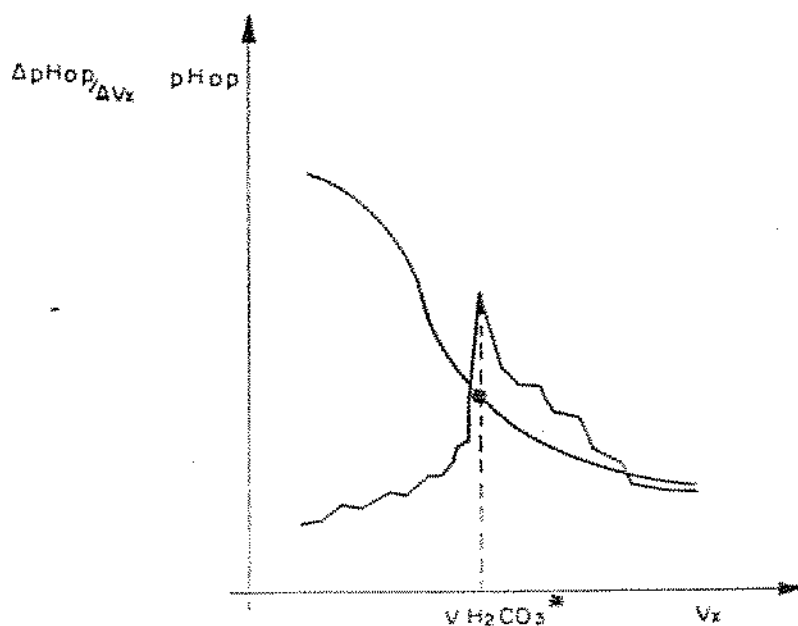


Fig. 3.1 - "Curva de Titulação com o respectivo gráfico do derivado".

Quando a Alcalinidade de uma água é devida à hidróxi-  
dos, carbonatos e bicarbonatos, o pH do ponto de equivalên-  
cia é determinado pela concentração de  $\text{CO}_2$  presente nesta  
solução. A concentração de  $\text{CO}_2$  por outro lado, depende das  
espécies carbônicas totais originalmente na solução, e, por  
isso, deve-se evitar a troca de  $\text{CO}_2$  durante a titulação.

### 3 - Titulação de Gran

Gran (1952)<sup>10</sup> desenvolveu funções que se relacionam com  
o pH medido ou observado, isto é, o pH operacional em medi-  
ções eletrométricas. Quando estas funções são colocadas em  
um gráfico em função do volume de ácido forte adicionado à  
solução sob investigação, (ácido de normalidade padroniza-  
da), o resultado é uma reta. Extrapolando-se esta reta para  
a função  $F = 0$ , obtem-se o volume de ácido adicionado até o  
ponto de equivalência desejado.

A função matemática desenvolvida na região de pH tal  
que  $4,0 > \text{pH} > 3,0$  é denominada "Primeira Função de Gran",  
 $F_1$ . Esta função permite que se determine a Alcalinidade de  
 $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ou Alcalinidade Total, objetivo principal desta pes-  
quisa e o coeficiente de atividade operacional de íon hidró-  
gênio, na escala molar.

Para a aplicação desta titulação na faixa de pH su-  
pra citada torna-se necessário que a titulação da solução  
sob investigação com ácido forte mineral tal que HCl, seja  
conduzida a um pH além do ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  
 $\text{pH}_{el}$ . (ver Fig 3.2 abaixo)

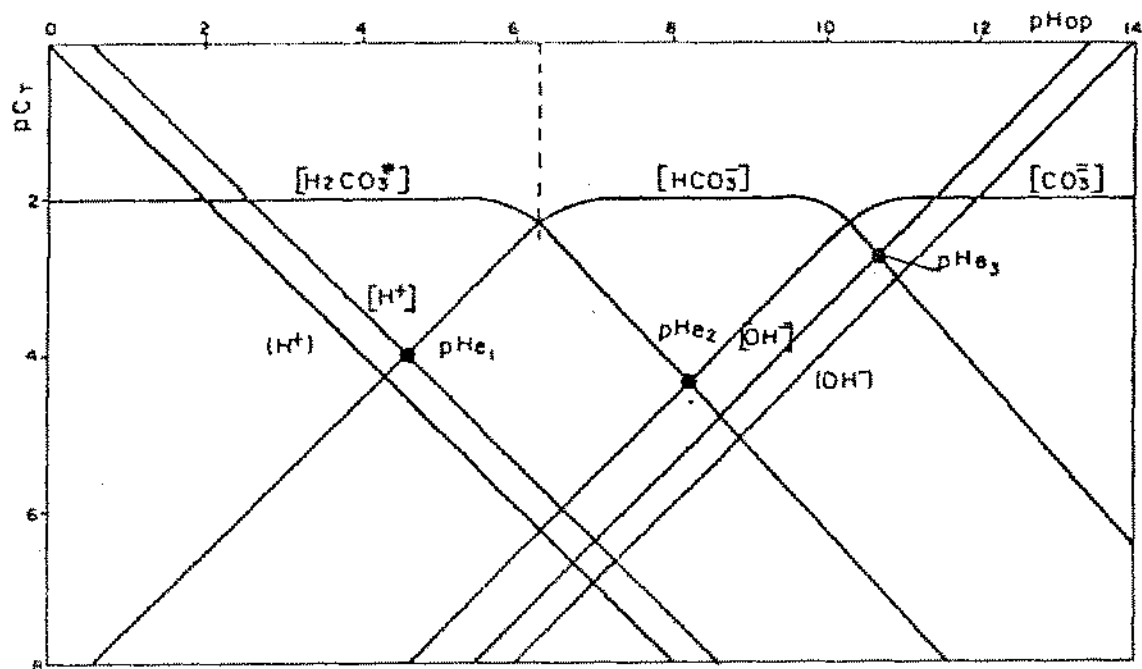


Fig. 3.2 - "Diagrama pHop x pCT para o Sistema Carbônico com  $C_T = 10^{-2}$  M,  $pK_1 = 6,3$ ,  $pK_2 = 10,3$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ ."

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

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  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{pH}_{e1}$ , ou seja:

$$[\text{Alc}]_0 V_0 = V_1 C_a \quad (3.22)$$

onde,

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

$V_0$  - volume inicial da solução teste, ml.

$V_1$  - volume de ácido forte adicionado até o ponto de e



quivalência do  $H_2CO_3^*$ ,  $pH_{el}$ , em ml.

$C_a$  - concentração molar do ácido forte adicionado,  $moles.l^{-1}$ .

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

$$[Alc]_0 = V_1 C_a / V_0 \quad (3.23)$$

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

$$(V_0 + V_x) [Alc]_x = (V_1 - V_x) C_a \quad (3.24)$$

Para um ponto x na faixa de pH tal que  $4,0 > pH > 3,0$ , a Alcalinidade é igual ao negativo da concentração de  $H^+$  adicionado, isto é:

$$[Alc]_x = -[H^+] \quad (3.25)$$

Igualando-se as equações (3.24 e 3.25), vem que:

$$(V_0 + V_x) [H^+] = (V_x - V_1) C_a \quad (3.26)$$

No caso particular desta pesquisa, a Primeira Função de Gran é desenvolvida em se considerando os efeitos da força iônica, especialmente o desvio do coeficiente de atividade do ion hidrogênio.

A partir da definição de pH, ou seja:

$$pH_{op} = -\log(H^+)_{op} = -\log f_{H^+} [H^+] \quad (3.27)$$

obtem-se:

$$f_{H^+} [H^+] = 10^{-pH_{op}} \quad (3.28)$$

Multiplicando-se ambos os membros da equação (3.26)

por  $f_{H^+}$ , vem que:

$$(V_0 + V_x) 10^{-pH_{op}} = (V_x - V_1) f_{H^+} C_a = F_1 \quad (3.29)$$

onde,

$F_1$  - Primeira Função de Gran.

Tomando-se o lado esquerdo da equação (3.29) acima, vem que:

$$V_T 10^{-pH_{op}} = F_1 \quad (3.30)$$

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 3.3 abaixo. Este diagrama resulta em uma linha reta cuja declividade é dada por:

$$\text{Declividade} = C_a f_{H^+} \quad (3.31)$$

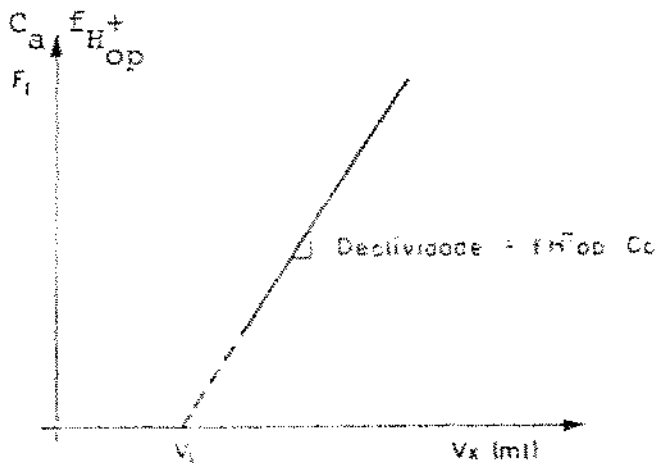


Fig. 3.3 - "Primeira Função de Gran,  $F_1$ , versus Volume de Ácido Forte adicionado,  $V_x$  (ml).

A equação (3.31) permite a determinação do coeficiente de atividade operacional do  $H^+$ , uma vez que a concentração do ácido forte adicionado à solução teste é conhecida, ou seja:

$$f_{H_{op}}^+ = \text{Declividade}/C_a \quad (3.32)$$

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, a partir do lado direito da equação (3.29), obtém-se:

$$V_x = V_1 \quad (3.33)$$

O ponto de equivalência,  $pH_{e1}$ , pode então ser lido diretamente na curva de titulação.

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

$$[Alc] = V_1 C_a / V_0 \quad (3.34)$$

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - Considerações Gerais

Para se proceder à caracterização química das águas em estudo, foram realizados os seguintes testes:

- 1) A determinação da força iônica, I;
- 2) Quando possível, a determinação da Concentração Total das espécies carbônicas contidas na água;
- 3) A medição da temperatura;
- 4) A medição do pH.

A determinação das forças iônicas da água tratada da rede de Campina Grande - Pb e da água Mineral, marca Indaiá, fonte de Santa Rita - Pb, foi feita pela utilização da fórmula de Langelier (1936)<sup>4</sup> que dá a relação entre a força iônica da água e sua concentração total de sólidos inorgânicos dissolvidos:

$$I = 2,5 \times 10^{-5} SD \quad (4.1)$$

onde,

SD = concentração de sólidos totais inorgânicos dissolvidos, mg/l.

Para a determinação da concentração de sólidos totais inorgânicos dissolvidos, SD, procedeu-se da maneira recomendada pelo Método 208.B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14ª Edição.<sup>7</sup>

A determinação da força iônica da água sintética foi feita pela aplicação da equação de Lewis e Randall<sup>4</sup>:

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (4.2)$$

onde,

$c_i$  = concentração molar do íon  $i$ , moles.l<sup>-1</sup>

$z_i$  = carga ou valência do íon  $i$ .

Esta água sintética foi preparada ao se adicionar 10<sup>-3</sup> moles.l<sup>-1</sup> de bicarbonato de sódio e cloreto de sódio à água deionizada.

As águas em estudo são consideradas águas de baixa força iônica ( $I < 0,1$ ) e contêm o sistema carbônico como seu principal sistema químico. Os sais presentes nestas águas se encontram em pequenas concentrações, portanto, elas são classificadas como sendo águas naturais de baixa força iônica e de baixa salinidade.

A determinação da Concentração Total das espécies carbônicas, ou seja,  $C_T$ , só é possível para o caso particular da água sintética. Nas demais soluções-teste, admitiu-se que esta concentração é superior à concentração de sais dissolvidos e que é menor que 0,1 molar. Isto foi comprovado pela determinação da força iônica destas águas.

A medição da temperatura das águas em estudo, foi feita pela utilização de um termômetro.

Para a realização dos experimentos, foi mantida uma temperatura constante de 25°C.

A medida do íon hidrogênio, ou seja, o pH foi escolhido como o parâmetro mensurável que se correlaciona com a Alcalinidade Total, objetivo deste trabalho, e que permite a definição do sistema carbônico presente nas águas pesquisadas. A escolha deste parâmetro se deve, essencialmente, à sua fácil reprodução e acurada especificidade.

Para as águas em estudo foram feitas determinações da Alcalinidade Total utilizando-se os Métodos Convencional Colorimétrico, Convencional Eletrométrico e a Titulação de Gran, que se constitui no método principal deste trabalho. A teoria pertinente a estes métodos está desenvolvida na secção II, deste trabalho.

#### 4.2 - Metodologia Experimental

O primeiro dos três métodos de determinação da Alcalinidade Total aplicado em cada uma das águas pesquisadas, foi o Método Convencional Colorimétrico.

Os equipamentos utilizados na aplicação deste método podem ser vistos na Fig. 4.1 e são descritos como se segue:

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

- 2) Um agitador magnético, marca Gallekamp, para acionar uma barra de magneto revestida de teflon que se encontra dentro do erlenmeyer;

3) Uma bureta pistão automática, tipo Methrohm-Herisau, modelo Multi-Dosimat E415, com precisão de  $\pm 0,01$  ml, para adicionar o ácido à solução.

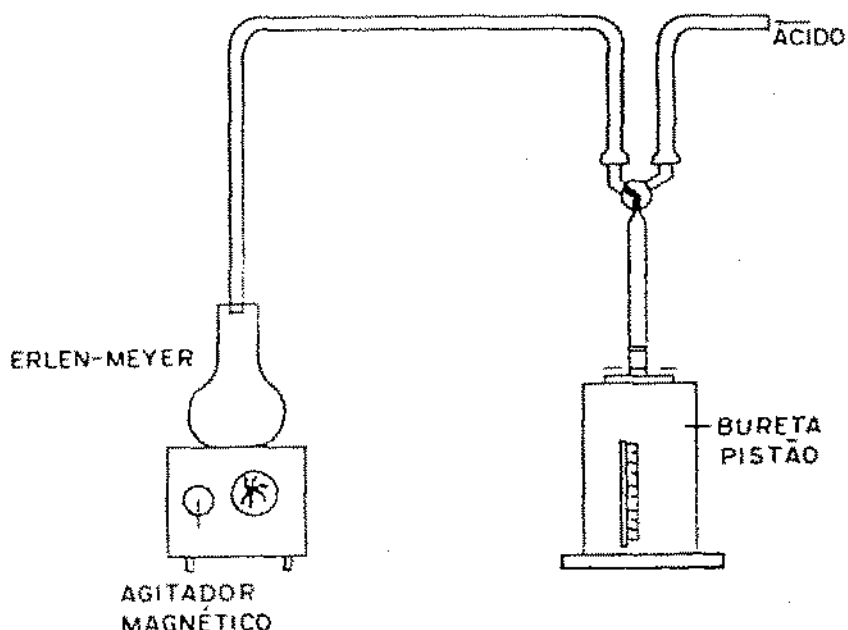


Fig. 4.1 - "Equipamentos utilizados na aplicação do Método Convencional Colorimétrico.

O procedimento experimental segue o roteiro preconizado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Seção 403.4a<sup>7</sup>, ou seja:

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 0,1 N de tiossulfato de sódio. Após isto, adiciona-se 0,1 ml (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.

A padronização da solução de ácido clorídrico utili

zada nos métodos experimentais de Determinação da Alcalinidade Total, foi feita de acordo com o recomendado pela seção 403.3b do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater?

Após o Método Convencional Colorimétrico, procedeu-se a aplicação do Método Convencional Eletrométrico. Os equipamentos utilizados (ver Fig. 4.2) foram os seguintes:

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

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

i) a de fornecer um meio de remover as bolhas de ar presentes no reator antes da titulação;

ii) a de manter a pressão constante dentro do reator; e

iii) a de diminuir a possibilidade de troca de  $\text{CO}_2$  entre a solução e o ar atmosférico.

b) Um eletrodo de vidro.

c) Um eletrodo de referência.

d) Um termômetro.

e) O capilar do dosador automático.



f) Um dispositivo para manter o nível líquido constante no tubo regulador de pressão, ou seja, o tubo descrito em (a).

2) Um medidor de pH, digital, marca Imbracrios, modelo Analion F2, com precisão de  $\pm 0,01$  unidades de pH, contendo um eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência, tipo Ag-AgCl (KCl saturado).

3) Uma bureta pistão automática, tipo Methrohm-Herissau, modelo Multi-Dosimat E415, com precisão de  $\pm 0,01$  ml, para adicionar 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  $25^{\circ}\text{C}$ .

5) Um agitador magnético, marca Gallekamp, para acionar uma barra de magneto revestida de teflon, geralmente, imersa no reator.

6) Um termostato, para manter a temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C}$ .

A metodologia segue o roteiro descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater?

Inicialmente, mede-se o pH da amostra. Após esta medição, adiciona-se volumes incrementais de 0,5 ml de ácido, agita-se levemente o meio e toma-se a leitura do pH quando seu valor estiver constante. A adição de ácido é continuada até que o pH tenha um valor, aproximadamente 3,7. Com os da

dos obtidos traça-se a curva de titulação e se determina o ponto de equivalência de interesse.

Para a titulação de Gran, foram utilizados os mesmos equipamentos descritos para a aplicação do Método Convencional Eletrométrico. (Ver Figura 4.2).

O roteiro descrito em Cavalcanti e Loewenthal (1981) é bastante simples e segue:

Um volume inicial de 500 ml da solução sob investigação foi colocado no reator com o cuidado de evitar a formação de bolhas no seu interior. Caso surgissem bolhas de ar na solução imersa no reator, estas eram forçadas para o tubo regulador de pressão ao se girar o dispositivo da tampa do reator. Este era então, submerso no banho-maria, cuja temperatura era mantida constante por meio de um termostato, à 25°C. O sistema de eletrodos era então calibrado com soluções tampão de pH 4,01 (0,05 M - potássio hidrogênio ftalato) e de pH 7,42 (0,03 M - disódio hidrogênio fosfato). Estas soluções-padrão foram preparadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater em sua seção 424.3a. Após a calibração dos eletrodos, adicionava-se à solução, através do dosador automático, volumes incrementais de 0,2 ml de ácido clorídrico de concentração molar conhecida e padronizada. Esta adição se processava até que o pH da solução baixasse para um pH de cerca de 3,00, isto é, na região de pH de interesse para o desenvolvimento da Primeira Função de Gran. A solução, após cada adição do ácido, era agitada até que o pH se estabilizasse para que se pudesse anotar o seu valor, que é denominado pH operacional.

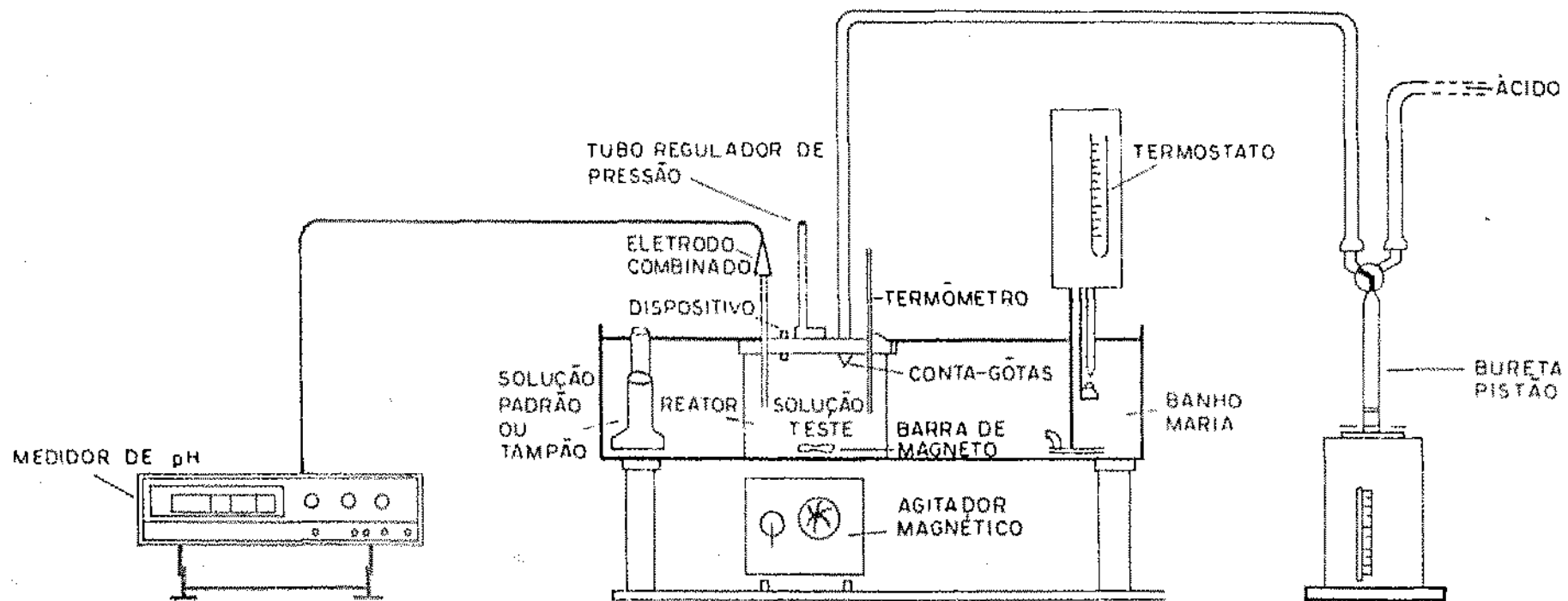


Fig. 4.2 - "Equipamentos utilizados durante a aplicação dos Métodos Convencional Eletrométrico e Titulação de Gran".

## CAPÍTULO V

### APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Na primeira etapa experimental deste trabalho, foram caracterizadas as soluções teste, de acordo com os seguintes parâmetros: a) força iônica,  $I$ ; b) temperatura,  $T$ ; ( $^{\circ}\text{C}$ ) e c) Concentração Total das Espécies Carbônicas,  $C_T$ , (quando possível).

Para a realização da pesquisa foram utilizadas as seguintes soluções teste, à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ :

- i) Água Tipo "a": Água tratada da rede de distribuição de Campina Grande - PB, com força iônica de 0,01;
- ii) Água Tipo "b": Água mineral indaiã da fonte de Santa Rita - PB, com força iônica de 0,02;
- iii) Água Tipo "c": Água sintética, cuja composição foi de 0,084 g/l de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,5845 g/l de  $\text{NaCl}$ ; ou seja, o sistema  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , com força iônica de 0,011.

A Alcalinidade teórica da água tipo "c" ou água sintética, calculada segundo a Eq. (2.75b), é de  $10^{-3}$  mo

les.  $l^{-1}$  ou 50 ppm de  $CaCO_3$ .

Tendo em vista a determinação da Alcalinidade Total das soluções supra citadas, foram aplicados três métodos, a saber: (i) Método Convencional Colorimétrico; (ii) Método Convencional Eletrométrico; e (iii) Titulação de Gran.

Para as soluções sob investigação tipos "a" e "b" foram realizadas dez (10) experiências de cada método utilizado. Já no caso da amostra tipo "c", foram apenas realizados cinco (5) experimentos, tendo em vista que a composição da amostra era mantida constante em sua preparação. Portanto, o número de amostras foi considerado como suficiente para sua representação. (Ver Apêndice A).

Os dados experimentais realizados com a água tratada da rede de distribuição de Campina Grande - PB, amostra tipo "a" estão mostrados na Tabela 5.1. Nesta tabela são listadas 12 colunas cuja descrição é a seguinte:

Coluna (a) : Concentração molar do ácido forte mineral, HCl (ácido clorídrico), em moles  $\cdot l^{-1}$ ;

Colunas (b) e (c) : Alcalinidade Total decorrente da aplicação do Método Convencional Colorimétrico, em moles  $\cdot l^{-1}$  e ppm de  $CaCO_3$ , respectivamente;

Coluna (d) : pH operacional do ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ , ou  $pH_{e1}$ , determinado a partir do traçado da curva de titulação (ponto de inflexão da curva) do Método Convencional Eletrométrico;

Coluna (e) : Volume de ácido forte adicionado até o pon

to de equivalência de  $H_2CO_3^*$ ; ou seja,  $V_1$ , obtido a partir do valor de  $pH_{el}$  que se lhe corresponde na curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico;

Colunas (f) e (g): Alcalinidade Total decorrente da utilização do Método Convencional Eletrométrico, em moles  $.l^{-1}$  e ppm de  $CaCO_3$ , respectivamente;

Coluna (h) : Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, obtido pela declividade da reta do traçado da Primeira Função de Gran,  $F_1$  versus volume de ácido forte adicionado,  $V_x$ , segundo a Eq. (3.32);

Coluna (i) : Volume de ácido forte adicionado até  $pH_{el}$ , obtido do gráfico de  $F_1 \times V_x$ , para  $F_1 = 0$   
 $V_1 = V_x$ ;

Colunas (j) e (l): Alcalinidade total decorrente da utilização da Titulação de Gran, em moles  $.l^{-1}$  e ppm de  $CaCO_3$ , respectivamente.

Os dados experimentais obtidos com a água mineral In daiã, fonte de Santa Rita - PB, amostra tipo "b", estão mostrados na Tabela 5.2. Nesta tabela estão listadas nove (9) colunas cuja descrição é a seguinte:

Coluna (a) : Concentração molar do ácido forte adicionado, HCl (ácido clorídrico), em moles  $.l^{-1}$ ;

- Coluna (b) : pH operacional do ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ , ou  $pH_{e1}$ , determinado a partir do traçado da curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico;
- Coluna (c) : Volume de ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ , ou seja,  $V_1$ , obtido a partir do valor de  $pH_{e1}$  que se lhe corresponde na curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico;
- Colunas (d) e (e) : Alcalinidade Total decorrente da utilização do Método Convencional Eletrométrico, em moles.l<sup>-1</sup> e ppm de  $CaCO_3$ , respectivamente;
- Coluna (f) : Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, obtido pela declividade da reta do traçado de  $F_1$  versus  $V_x$ , segundo a equação (3.32);
- Coluna (g) : Volume de ácido forte adicionado até  $pH_{e1}$ , obtido do gráfico de  $F_1$  X  $V_x$ , para  $F_1 = 0$  e  $V_1 = V_x$ ;
- Colunas (h) e (i) : Alcalinidade Total decorrente da utilização da Titulação de Gran, em moles.l<sup>-1</sup> e ppm de  $CaCO_3$ , respectivamente.

Não foi possível a determinação da Alcalinidade Total desta água (amostra tipo "b") pelo Método Convencional

Colorimétrico, pois a mudança de coloração do indicador, a laranja de metila, ocorria no mesmo instante da sua adição à amostra.

Os dados das experiências realizadas com a água sintética, amostra tipo "c", estão mostrados na Tabela 5.3. Nesta tabela são listadas treze (13) colunas que estão descritas a seguir:

Coluna (a) : Concentração molar do ácido forte adicionado, HCl (ácido clorídrico), em moles.l<sup>-1</sup>. Esta concentração como as demais foram preparadas e padronizadas segundo o procedimento sob número 403.3b do Standard Methods, 14<sup>th</sup> Edition.

Colunas (b) e (c) : Alcalinidade Teórica da água sintética, expressa em moles.l<sup>-1</sup> ou molar e em ppm de CaCO<sub>3</sub>.

Colunas (d) e (e) : Alcalinidade Total decorrente da aplicação do Método Convencional Colorimétrico, em moles.l<sup>-1</sup> e ppm de CaCO<sub>3</sub>, respectivamente;

Coluna (f) : pH operacional do ponto de equivalência de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, ou pH<sub>e1</sub>, determinado a partir do traçado da curva de titulação (ponto de inflexão da curva) do Método Convencional Eletrométrico;

Coluna (g) : Volume de ácido forte adicionado até o



ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , ou seja,  $\text{pH}_{e1}$  que se lhe corresponde na curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico;

Colunas (h) e (i) : Alcalinidade Total decorrente da utilização do Método Convencional Eletrométrico, em moles. $\text{l}^{-1}$  e ppm de  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente;

Coluna (j) : Coeficiente de atividade operacional do Ion hidrogênio, obtido pela declividade da reta do traçado da Primeira Função de Gran,  $F_1$  versus volume de ácido forte adicionado  $V_x$ , segundo a equação (3.32);

Coluna (l) : Volume de ácido forte adicionado até  $\text{pH}_{e1}$ , obtido do gráfico de  $F_1$  versus  $V_x$ , para  $F_1 = 0$  e  $V_1 = V_x$ ;

Colunas (m) e (n) : Alcalinidade Total decorrente da utilização da Titulação de Gran, em moles. $\text{l}^{-1}$  e ppm de  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente.

Para a obtenção do ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  a partir da curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico, ou seja, o ponto de inflexão da curva, foi traçado o gráfico da derivada do  $\text{pH}_{op}$  em relação ao volume ( $\Delta\text{pH}_{op}/\Delta V$ ) versus o volume de ácido forte adicionado à solução teste (ver apêndice A). Através do traçado deste gráfico, foi possível identificar o ponto de inflexão da curva pelo pico do

gráfico da derivada, isto é, no ponto onde a derivada tem um máximo.

Para o traçado da reta do gráfico da Primeira Função de Gran,  $F_1$  versus o volume de ácido forte adicionado,  $V_x$ , anteriormente descrito, foi utilizado o método estatístico dos mínimos quadrados. A aplicação deste método possibilitou o traçado da reta que mais se aproxima dos pontos do diagrama. Desta forma, obteve-se uma maior segurança nos dados experimentais obtidos da reta, como por exemplo: i) o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio,  $f_{H^+}$  e ii) o volume requerido até o ponto de equivalência de  $H_2CO_3^*$ ,  $V_1$ . (ver Tabelas B2a, B2b e B2c no Apêndice B).

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 é feita uma comparação entre as Alcalinidades Totais encontradas pela aplicação dos três métodos empregados para as amostras tipo "a" e tipo "b". E, nas Tabelas 5.6 e 5.7 é feita uma comparação entre as Alcalinidades Totais encontradas pela aplicação dos três métodos empregados e uma comparação entre as Alcalinidades Totais experimentais e aquela teórica da solução sob investigação tipo "c", respectivamente.

A análise destas tabelas mostra que os valores da Alcalinidade Total obtidos pelo Método Convencional Colorimétrico são os que mais se afastam dos outros valores e, para a amostra tipo "c", são os que mais se afastam do valor teórico, seguindo-se-lhes os valores obtidos pelo Método Convencional Eletrométrico e Titulação de Gran, respectivamente. Portanto, conclui-se que as Alcalinidades experimentais decorrentes da Titulação de Gran são mais precisas.

Tabela 5.1. "Resultados da determinação da Alcalinidade Total da água tratada de Campina Grande - PB, com força iônica de 0,010 segundo os métodos colorimétrico, eletrométrico e titulação de Gran a 25°C".

Método Nº Experimento	Ca moles/l	Colorimétrico		Eletrométrico				Titulação de Gran			
		Alc Total		pH <sub>el</sub>	Vl (ml)	Alc Total		fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	Vl (ml)	Alc Total	
		x 10 <sup>-3</sup> M	ppmCaCO <sub>3</sub>			x 10 <sup>-3</sup> M	ppmCaCO <sub>3</sub>			x 10 <sup>-3</sup> M	ppmCaCO <sub>3</sub>
1a	0,10	3,6	180	4,30	17,75	3,55	177,5	0,605	16,84	3,37	168,5
2a	0,10	3,6	180	4,30	17,75	3,35	177,5	0,518	16,39	3,27	163,5
3a	0,10	3,6	180	4,30	17,50	3,50	175,0	0,588	16,43	3,28	164,0
4a	0,10	3,6	180	4,30	17,75	3,55	177,5	0,608	16,43	3,28	164,0
5a	0,10	3,5	175	4,30	17,25	3,45	172,5	0,702	16,34	3,27	163,5
6a	0,10	3,6	180	4,20	17,75	3,55	177,5	0,714	16,40	3,28	164,0
7a	0,10	3,7	185	4,40	17,75	3,55	177,5	0,879	17,46	3,49	174,5
8a	0,10	3,7	185	4,40	17,75	3,55	177,5	0,716	16,73	3,35	167,5
9a	0,10	3,8	190	4,40	18,25	3,65	182,5	0,726	16,43	3,28	164,0
10a	0,10	3,7	185	4,30	18,25	3,65	182,5	0,735	16,64	3,33	166,5
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	l
Valor médio	-	3,64	182	4,32	17,78	3,55	177,75	0,679	16,61	3,32	166,0

Tabela 5.2. "Resultados da determinação da Alcalinidade Total da água mineral Indaiá - fonte Santa Rita-PB, com força iônica de 0,002, segundo os métodos colorimétrico, eletrométrico e titulação de Gran à 25°C".

Método Nº Experim.	$\bar{C}_a$ moles/l	Eletrométrico				Titulação de Gran			
		pH <sub>el</sub>	V <sub>1</sub> (ml)	Alc Total		f <sub>H<sup>+</sup>op</sub>	V <sub>1</sub> (ml)	Alc Total	
				x 10 <sup>-5</sup> M	ppmCaCO <sub>3</sub>			x 10 <sup>-5</sup> M	ppmCaCO <sub>3</sub>
1b	0,02	4,77	1,50	6,0	3,0	0,619	1,12	4,48	2,24
2b	0,02	4,67	1,75	7,0	3,5	0,576	0,58	2,32	1,16
3b	0,02	4,55	1,75	7,0	3,5	0,695	1,26	5,04	2,52
4b	0,02	4,67	1,25	5,0	2,5	0,672	1,13	4,52	2,26
5b	0,02	4,69	1,25	5,0	2,5	0,638	1,12	4,48	2,24
6b	0,02	4,58	1,75	7,0	3,5	0,662	1,23	4,92	2,46
7b	0,02	4,67	1,25	5,0	2,5	0,643	1,22	4,88	2,44
8b	0,02	4,69	1,75	7,0	3,5	0,647	1,28	5,12	2,56
9b	0,02	4,74	1,75	7,0	3,5	0,647	0,99	3,96	1,98
10b	0,02	4,67	1,75	7,0	3,5	0,653	1,19	4,76	2,38
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Valor médio	-	4,67	1,58	6,3	3,15	0,645	1,12	4,45	2,23

Tabela 5.3. "Resultados da determinação da Alcalinidade Total da água sintética, com força iônica I = 0,011, segundo os métodos: colorimétrico, eletrométrico e titulação de Gran à 25°C".

Método NQ Experim.	$\bar{C}_a$ moles/l	Alc Teórica		Colorimétrico		Eletrométrico				Titulação de Gran			
		$\times 10^{-3}$ M	ppmCaCO <sub>3</sub>	Alc Total		pH <sub>el</sub>	V <sub>1</sub> (ml)	Alc Total		f <sub>H<sup>+</sup></sub> OP	V <sub>1</sub> (ml)	Alc Total	
				$\times 10^{-3}$ M	ppmCaCO <sub>3</sub>			$\times 10^{-3}$ M	ppmCaCO <sub>3</sub>			$\times 10^{-3}$ M	ppmCaCO <sub>3</sub>
1c	0,099	1,0	50	2,18	108,9	3,93	10,25	2,03	101,5	0,684	8,46	1,67	83,5
2c	0,099	1,0	50	2,08	103,9	4,45	9,75	1,93	96,5	0,671	8,18	1,62	81,0
3c	0,099	1,0	50	2,18	108,9	4,43	9,75	1,93	96,5	0,649	8,43	1,67	83,5
4c	0,099	1,0	50	2,08	103,9	4,53	9,75	1,93	96,5	0,600	8,19	1,62	81,0
5c	0,099	1,0	50	2,18	108,9	4,07	10,25	2,03	101,5	0,616	8,71	1,73	86,5
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	l	m	n
Valor médio	-	-	-	2,14	106,9	4,28	9,25	1,97	98,5	0,644	8,39	1,66	83,1

Tabela 5.4. "Comparação entre os resultados dos métodos em pregados para a Determinação da Alcalinidade da água tratada da Rede de Campina Grande - PB".

Nº Experimento	Valor de $\Delta$ (%)					
	$\Delta_1$	$\bar{\Delta}_1$	$\Delta_2$	$\bar{\Delta}_2$	$\Delta_3$	$\bar{\Delta}_3$
1	1,38		6,39		5,07	
2	1,38		9,17		7,88	
3	2,78		8,89		6,28	
4	1,38		8,89		7,61	
5	1,43	2,38	6,57	8,81	5,22	6,48
6	1,38		8,89		6,28	
7	4,05		5,84		1,69	
8	4,05		9,73		5,64	
9	3,95		13,68		10,14	
10	1,35		10,0		8,76	

$$(I) \Delta_1 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{MC}} - [\text{Alc}]_{\text{ME}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{MC}}$$

onde: MC = Método Colorimétrico

ME = Método Eletrométrico

$$(II) \bar{\Delta}_1 = \text{valor médio de } \Delta_1$$

$$(III) \Delta_2 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{MC}} - [\text{Alc}]_{\text{TG}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{MC}}$$

onde: TG = Titulação de Gran.

$$(IV) \bar{\Delta}_2 = \text{valor médio de } \Delta_2.$$

$$(V) \Delta_3 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{MC}} - [\text{Alc}]_{\text{TG}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{ME}}$$

$$(VI) \bar{\Delta}_3 = \text{valor médio de } \Delta_3$$

Tabela 5.5. "Comparação entre os resultados dos métodos empregados para a determinação da Alcalinidade Total da água mineral Indaiá - fonte Santa Rita - PB".

Nº Experimento	Valor de $\Delta$ (%)					
	$\Delta_1$	$\bar{E}_1$	$\Delta_2$	$\bar{A}_2$	$\Delta_3$	$\bar{E}_3$
1	-		-		25,34	
2	-		-		66,85	
3	-		-		28,00	
4	-		-		9,60	
5	-		-		10,40	27,47
6	-		-		29,72	
7	-		-		2,40	
8	-		-		26,86	
9	-		-		43,43	
10	-		-		32,00	

Tabela 5.6 - Comparação entre os Resultados dos Métodos Empregados para a Determinação da Alcalinidade Total da Água Sintética.

Experimento Nº	Valores de $\Delta$ (%)					
	$\Delta_1$	$\bar{\Delta}_1$	$\Delta_2$	$\bar{\Delta}_2$	$\Delta_3$	$\bar{\Delta}_3$
1c	6,8		23,3		17,7	
2c	7,2		22,1		16,1	
3c	11,4	7,88	23,3	22,26	13,5	15,62
4c	7,2		22,1		16,1	
5c	6,8		20,6		14,8	



Tabela 5.7 - Comparação entre os Resultados dos Métodos Empregados para a Determinação da Alcalinidade Total da Água Sintética e sua Alcalinidade Teórica.

Experimento Nº	Valores de $\Delta$ (%)					
	$\Delta_4$	$\bar{\Delta}_4$	$\Delta_5$	$\bar{\Delta}_5$	$\Delta_6$	$\bar{\Delta}_6$
1c	54,1		50,7		40,12	
2c	51,8		48,2		38,30	
3c	54,1	53,18	48,2	49,20	40,12	38,79
4c	51,8		48,2		38,30	
5c	54,1		50,7		42,30	

$$\Delta_4 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{MC}} - [\text{Alc}]_{\text{T}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{MC}}$$

$$\bar{\Delta}_4 = \text{Valor médio de } \Delta_4$$

onde,

T = Alcalinidade Teórica

$$\Delta_5 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{ME}} - [\text{Alc}]_{\text{T}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{ME}}$$

$$\bar{\Delta}_5 = \text{Valor médio de } \Delta_5$$

$$\Delta_6 = \left\{ [\text{Alc}]_{\text{TG}} - [\text{Alc}]_{\text{T}} \right\} \times 100 / [\text{Alc}]_{\text{TG}}$$

$$\bar{\Delta}_6 = \text{Valor médio de } \Delta_6$$

## CAPÍTULO VI

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

A determinação da Alcalinidade Total de uma água implica na obtenção acurada do ponto de equivalência do  $H_2CO_3^*$ , ou seja,  $pH_{e1}$  (ver secção IV deste trabalho).

No caso particular de águas naturais de baixa força iônica, este ponto sofre a influência de três fatores, a saber:

- i) força iônica, I;
- ii) temperatura; e
- iii) Concentração Total das espécies carbônicas,  $C_T$ , em solução.

Nas experiências realizadas, os parâmetros, força iônica e temperatura, foram mantidos constantes para cada tipo de água pesquisada. Portanto, não houve a influência destes fatores no ponto de equivalência sob investigação, ou seja,  $pH_{e1}$ .

A influência de  $C_T$  sobre a determinação de  $pH_{e1}$  é bastante acentuada e se constitui na desvantagem principal da titulação até este ponto. Isto se deve ao fato de que em titulações realizadas em reatores abertos o gás carbônico da amostra é, geralmente, perdido para a atmosfera. Desta forma, haverá uma diminuição em  $C_T$  que provoca um aumento em  $pH_{e1}$ .

Qualquer titulação feita até um ponto final pré-de terminado, resultará em considerável erro na determinação da Alcalinidade. (Loewenthal e Marais, 1976).

A quantidade de  $\text{CO}_2$  que é perdida no curso da títulação depende, principalmente, da quantidade de agitação e do grau de supersaturação atingido a valores baixos de pH.

Tendo em vista estes inconvenientes, nas titulações e letrométricas, foram tomadas as seguintes providências quando da aplicação dos Métodos Convencional Eletrométrico e Titulação de Gran:

- a) As soluções teste foram acondicionadas em reatores com tampa cujos orifícios foram completamente selados durante a titulação;
- b) Foi admitida uma agitação moderada por meio de um agitador magnético durante o curso da titulação;
- c) O mesmo procedimento de titulação foi adotado para todas as experiências realizadas, ou seja, a pós a adição do ácido forte e agitação da mistura, esperou-se 03 minutos até que o pH se estabilizasse.

Pelo exposto acima, esperava-se que os resultados dos dados experimentais dos Métodos Convencional Eletrométrico e Titulação de Gran, conduzissem a valores idênticos ou bem semelhantes de Alcalinidade. Entretanto, isto não se verificou e, com relação à Alcalinidade da água tipo "c", obteve-se uma maior precisão com a aplicação da Titulação de Gran.

Atribui-se este fato às seguintes considerações:

1) O Método Convencional Eletrométrico admite a de terminação direta do ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{pH}_{e1}$ , através da obtenção do ponto de inflexão da curva de titulação. Como foi exposto acima, este ponto sofre a interferência de  $C_T$  e, portanto, a sua interpretação pode conduzir a erros consideráveis. Também se deve levar em consideração o valor da constante de dissociação do sistema carbônico, em particular,  $K_1'$ . Caso esta constante esteja distanciada de  $\text{pH } 7,0$ , a estimativa de  $\text{pH}_{e1}$  é mascarada devido à capacidade de tamponação da água.

A Fig. 2.6 mostra que para o ponto de inflexão na curva de titulação, há um mínimo marcado na curva de tamponação. Na região de  $\text{pH}$  em torno de  $\text{pH}_{e1}$ , a capacidade de tamponação total se deve ao sistema água, ou seja,  $f_T = \beta\text{H}_2\text{O}$ .

Portanto, ao se determinar inicialmente  $\text{pH}_{e1}$  para de pois, na curva de titulação, obter-se o volume de ácido forte necessário para se titular até  $\text{pH}_{e1}$ , é possível se incorrer em erros de titulação;

2) Com o Método Convencional Eletrométrico, não se pode quantificar a influência dos efeitos eletrostáticos sobre a atividade das espécies, em particular, sobre a atividade do ion hidrogênio. A influência destes efeitos pode alterar o ponto de equivalência,  $\text{pH}_{e1}$ .

A Titulação de Gran é o único método de titulação que fornece um meio de calcular o coeficiente de atividade operacional do ion hidrogênio. Desta forma, se torna possível comparar os valores obtidos deste coeficiente com aque

le determinado via extensão da teoria de Debye-Huckel sobre efeitos eletrostáticos, ou seja, o coeficiente de atividade verdadeiro do íon hidrogênio;

3) A Titulação de Gran fornece exatamente o volume de ácido forte requerido até o ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $V_1$ , sem que haja qualquer informação a priori, deste ponto.

Com relação aos efeitos eletrostáticos, na Titulação de Gran, pode-se dizer que o objetivo básico da titulação não é afetado. Em outras palavras, o valor do volume de ácido forte adicionado até  $\text{pH}_{e1}$  não muda com os efeitos eletrostáticos;

4) Vale ainda salientar que, para a maior precisão no traçado da reta  $F_1 \times V_x$  (que possibilita a obtenção do volume) foi aplicado um método estatístico. Com a aplicação do Método dos Mínimos Quadrados, foi possível verificar a validade estatística da correlação de  $F_1$  e  $V_x$ , que resultou em um grau de confiabilidade maior que 99% para todos os experimentos realizados. (Ver Tabelas B.2a, B.2b e B.2c, Apêndice B).

Resta agora analisar a influência do tipo de célula eletroquímica utilizada na interpretação dos valores de pH obtidos. (ver a célula da equação 2 da Introdução deste Trabalho, ou seja, com ponte salina (KCl saturada) e eletrodo de referência). Os valores obtidos de pH não representam o valor verdadeiro deste parâmetro. Este desvio é mais pronunciado em águas de alta força iônica,  $I > 0,1$  e, era interpretado como um erro nas medições eletrométricas de pH (Cavalcanti e Loewenthal, 1981)<sup>2</sup>. Isto se deve ao fato de que

existe uma diferença de potencial de junção líquida entre a ponte salina e a solução padrão e entre a ponte salina e a solução teste.

No caso particular de águas de baixa força iônica, o seu potencial de junção líquida é semelhante àquele obtido quando do uso da solução padrão. Isto se explica pelo fato de que as soluções padrão da NBS (National Bureau of Standards) possuem baixa força iônica. Portanto, sendo as matrizes iônicas das soluções padrão e teste semelhantes, a diferença entre os seus potenciais é mínima ou mesmo nula. Esta diferença é chamada de Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) e foi determinada para todas as soluções teste utilizadas a fim de se verificar se pode ser desprezível.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6.1 abaixo:

Tabela 6.1 - Residual de Potencial de Junção Líquida (em mV) para as soluções teste, à 298.15 °K.

Amostra Tipo	I	Valor médio de $f_{H^+}^{cp}$	$f_{H^+}^v$		K		RPJL	
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
"a"	0,010	0,679	0,901	0,903	0,754	0,752	0,007	0,007
"b"	0,002	0,645	0,952	0,952	0,677	0,677	0,01	0,01
"c"	0,011	0,644	0,887	0,898	0,726	0,717	0,008	0,008

(1) Coeficiente de atividade verdadeiro de  $H^+$ , calculado pela fórmula de Guntelberg;

- (2) Coeficiente de atividade verdadeiro de  $H^+$ , calculado pela fórmula de Davies;
- (3) Efeito do Potencial de Junção Líquida calculado a partir de  $f_{H^+}_v$  da fórmula de Guntelberg;
- (4) Efeito do Potencial de Junção Líquida calculado a partir de  $f_{H^+}_v$  da fórmula de Davies;
- (5) Residual de Potencial de Junção Líquida, calculado a partir de  $f_{H^+}_v$  obtido da fórmula de Guntelberg;
- (6) Residual de Potencial de Junção Líquida, calculado a partir de  $f_{H^+}_v$  da fórmula de Davies.

A determinação deste residual foi feita de acordo com o procedimento seguinte:

a) A partir da Titulação de Gran, foi obtido o coeficiente de atividade operacional de  $H^+$ ;

b) O coeficiente de atividade verdadeiro do íon hidrogênio, foi obtido, a partir da extensão da teoria de Debye-Huckel sobre os efeitos eletrostáticos.

Em particular, a aplicação das equações de Guntelberg e Davies<sup>4</sup> a saber:

$$\log f_{H^+}_v = -0,5 \left( \frac{z \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (6.1)$$

onde,

$z$  = carga iônica

I = força iônica.

e:

$$\log f_{H^+v} = -0,5 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (6.2)$$

c) Para a determinação dos efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida, foi aplicada a seguinte equação (Cavalcanti e Loewenthal, 1981)<sup>2</sup>:

$$K = f_{H^+op} / f_{H^+v} \quad (6.3)$$

onde,

K = efeito do Residual de Potencial de Junção Líquida nas medições de pH.

d) Para o cálculo do RPJL ou  $\Delta E_j$ , foi utilizada a seguinte adaptação da equação de Nernst (Liesching e Loewenthal, 1979) e (Cavalcanti e Loewenthal, 1981)<sup>2</sup>:

$$\Delta E_j = \frac{RT \ln 10}{F} pK \quad (6.4)$$

onde,

pK =  $-\log K$

R = constante dos gases (8,314 joules/moles)

T = temperatura em graus Kelvin ( $T^\circ\text{C} + 273,15$ )

F = constante de Faraday (96500 coulombs)

Os resultados mostrados na Tabela 6.1 podem ser considerados como desprezíveis. Portanto, os coeficientes operacionais de atividade do íon hidrogênio, obtido pela Titulação de Gran, para águas de baixa força iônica, podem re



presentar os valores verdadeiros deste coeficiente.

De forma resumida, pode-se apresentar as seguintes conclusões:

1) Dentre os três métodos utilizados para a obtenção da Alcalinidade Total de águas naturais, contendo o sistema carbônico e de baixa força iônica, a Titulação de Gran foi aquela que mais se aproximou do valor teórico de Alcalinidade. Isto pode ser verificado, notadamente, no caso da água sintética, cuja composição é  $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . (ver Tabela 5.6, página 83).

2) Somente a utilização da Titulação de Gran permitiu a obtenção do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio.

Este coeficiente é bastante importante para a obtenção mais acurada do valor de pH operacional e, consequentemente, embora não explicitamente, do valor do pH do ponto de equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ . É mister que se observe que em nenhum outro tipo de titulação se pode calcular tal coeficiente.

3) Tendo em vista a interpretação incorreta do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL), como sendo um erro de pH em medições eletrométricas de Alcalinidade, procedeu-se a sua determinação no caso das três águas pesquisadas. O resultado mostrou que este Residual (mV) era praticamente nulo para as três águas sob investigação e de baixa força iônica. Portanto, os valores de pH operacional, no caso em particular, traduziu realmente os valores de pH verdadeiro das soluções.

É interessante frisar que, para águas naturais de alta força iônica, tal fato não ocorrerá. A magnitude do RPJL dependerá "inter alia", das matrizes iônicas das soluções dissimilares em contato, via uma junção líquida.

A P E N D I C E

SIMBOLOGIA UTILIZADA NAS DETERMINAÇÕES  
EXPERIMENTAIS LISTADAS NO APÊNDICE A

Simbolo	Descrição	Unidade
I	- Força Iônica da solução teste	-
T	- Temperatura de solução teste	°C
V <sub>O</sub>	- Volume inicial da solução teste	ml
V <sub>X</sub>	- Volume de ácido forte mineral, HCl, adicionado à solução teste	ml
V <sub>T</sub>	- Volume total, $V_T = V_O + V_X$	ml
C <sub>a</sub>	- Concentração molar de ácido forte mineral, HCl, adicionado	moles.l <sup>-1</sup> ou M
pH <sub>op</sub>	- pH operacional ou medido. O índice "op" se refere à valor operacional	pH
F <sub>1</sub>	- Primeira função de Gran, $F_1 = V_T \cdot 10^{-pH_{op}}$	-
"a"	- Solução teste tipo "a" ou água tratada da rede de distribuição de Campina Grande - Pb	-
"b"	- Solução teste tipo "b" ou água mineral, marca Indaiá, da fonte de Santa Rita - Pb	-
"c"	- Solução teste tipo "c" ou água sintética de fórmula $NaHCO_3 + NaCl + H_2O$	-
Cl a Cl0	- Dados experimentais obtidos pela	

SIMBOLOGIA UTILIZADA NAS DETERMINAÇÕES  
EXPERIMENTAIS LISTADAS NO APÊNDICE A

		(conclusão)
Símbolo	Descrição	Unidades
	utilização do Método Convencio nal Colorimétrico	-
E1 a E10 -	Dados experimentais obtidos pela utilização do Método Convencio nal Eletrométrico	-
G1 a G10 -	Dados experimentais obtidos pela aplicação da Titulação de Gren	-

## APÊNDICE A

Dados experimentais obtidos para a determinação da Alcalinidade Total ou Alcalinidade de  $H_2CO_3^*$  dos seguintes tipos de águas naturais de baixa força iônica à 25°C:

Amostra tipo:

"a" - Água tratada da Rede de Distribuição de Campina Grande - PB, com força iônica  $I = 0,010$ .

"b" - Água mineral, marca Indaiã, da Fonte de Santa Rita-PB, com força iônica  $I = 0,002$ .

"c" - Água sintética de fórmula  $NaHCO_3 + NaCl + H_2O$ , com força iônica  $I = 0,011$ .

Os métodos empregados para a obtenção dos dados experimentais foram os seguintes:

- (1) - Convencional Colorimétrico
- (2) - Convencional Eletrométrico
- (3) - Titulação de Gran

Neste apêndice são mostradas as seguintes Tabelas:

(i) - Tabela Ala - Dados experimentais obtidos pela utilização do Método Convencional Colorimétrico para a água tipo a.

(ii) - Tabelas

A2a1 a A2a10 - Dados experimentais de  $pH_{op}$  obtidos pela utilização do Método Convencio

nal Eletrométrico para a água tipo a.

- (iii) - Tabelas - Dados experimentais obtidos pela apli  
A3a1 a A3a10 cação da Titulação de Gran para a á  
gua tipo a.
- (iv) - Tabelas - Dados obtidos pelo Método Eletrométri  
A2b1 a A2b10 co para a água tipo b.
- (v) - Tabelas - Dados obtidos pela Titulação de Gran  
A3b1 a A3b10 para a água tipo b.
- (vi) - Tabela Alc - Dados obtidos pelo Método Colorimétri  
co para a água tipo c.
- (vii) - Tabelas - Dados obtidos pelo Método Eletrométri  
A2c1 a A2c5 co para a água tipo c.
- (viii) - Tabelas - Dados obtidos pela Titulação de Gran  
A3c1 a A3c5 para a água tipo c.

Tabela A.1a - Dados Experimentais Obtidos pela Utilização  
do Método Convencional Colorimétrico.

Amostra tipo "a" - Água Tratada da Rede de Distribuição de  
Campina Grande - PB, com Força Iônica  
 $I = 0,010$ .

Dados Iniciais -  $V_0 = 100$  ml

$T = 25^{\circ}\text{C}$

$C_a = 0,10$  M

Experiência Nº	$V_x$ (ml)
C.1a	3,6
C.2a	3,6
C.3a	3,6
C.4a	3,6
C.5a	3,5
C.6a	3,6
C.7a	3,7
C.8a	3,7
C.9a	3,8
C.10a	3,7



Tabelas A.2a - Dados de  $\text{pH}_{\text{op}}$  Obtidos com a Utilização do Mé  
todo Convencional Eletrométrico.

Amostra tipo a - Água Tratada da Rede de Distribuição de  
Campina Grande - PE, com Fôrça Iônica  
 $I = 0,010$ .

Tabela A.2a1 - Experiência - E.1a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$T = 25^{\circ}\text{C}$

$C_a = 0,10 \text{ M}$

(Continua)

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,20	11,50	5,70
3,00	6,51	12,00	5,64
3,50	6,47	12,50	5,59
4,00	6,41	13,00	5,53
4,50	6,36	13,50	5,46
5,00	6,31	14,00	5,39
5,50	6,27	14,50	5,31
6,00	6,22	15,00	5,23
6,50	6,17	15,50	5,13
7,00	6,12	16,00	5,01
7,50	6,08	16,50	4,86
8,00	6,04	17,00	4,66
8,50	5,99	17,50	4,42
9,00	5,95	18,00	4,13

Tabela A.2a1 - Experiência - E.1a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,10 \text{ M}$ 

(Conclusão)

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
9,50	5,89	18,50	3,90
10,00	5,85	19,00	3,72
10,50	5,80	19,50	3,59
11,00	5,75	20,00	3,48

Tabela A.2a2 - Experiência E.2a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,10 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,19	11,50	5,68
3,00	6,54	12,00	5,63
3,50	-	12,50	5,58
4,00	6,41	13,00	5,52
4,50	-	13,50	5,46
5,00	6,30	14,00	5,39
5,50	-	14,50	5,22
6,00	6,20	15,00	5,13
6,50	-	15,50	4,99
7,00	6,10	16,00	4,89
7,50	-	16,50	4,75
8,00	6,01	17,00	4,54
8,50	-	17,50	4,45
9,00	5,92	18,00	4,18
9,50	-	18,50	3,93
10,00	5,83	19,00	3,74
10,50	5,78	19,50	3,60
11,00	5,73	20,00	3,49

Tabela A.2a3 - Experiência E.3a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,24	11,50	5,71
3,00	6,56	12,00	5,65
3,50	6,49	12,50	5,59
4,00	6,43	13,00	5,54
4,50	6,38	13,50	5,47
5,00	6,32	14,00	5,40
5,50	6,27	14,50	5,32
6,00	6,22	15,00	5,23
6,50	6,18	15,50	5,11
7,00	6,14	16,00	4,97
7,50	6,08	16,50	4,80
8,00	6,04	17,00	4,54
8,50	5,99	17,40	4,30
9,00	5,95	18,00	3,94
9,50	5,90	18,40	3,78
10,00	5,86	19,00	3,61
10,50	5,80	19,20	3,56
11,00	5,75	20,00	-

Tabela A.2a4 - Experiência E.4a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,20	11,50	5,67
3,00	6,52	12,00	5,60
3,50	6,47	12,50	5,55
4,00	6,41	13,00	5,48
4,50	6,35	13,50	5,41
5,00	6,30	14,00	5,33
5,50	6,25	14,50	5,24
6,00	6,19	15,00	5,15
6,50	6,15	15,50	5,03
7,00	6,10	16,00	4,88
7,50	6,05	16,50	4,69
8,00	6,00	17,00	4,45
8,50	5,96	17,40	4,23
9,00	5,91	18,00	3,93
9,50	5,87	18,40	3,78
10,00	5,82	19,00	3,60
10,50	5,77	19,50	-
11,00	5,72	20,00	-

Tabela A.2a5 - Experiência E.5a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,21	11,50	5,68
3,00	6,55	12,00	5,62
3,50	6,46	12,50	5,56
4,00	6,41	13,00	5,50
4,50	6,36	13,50	5,42
5,00	6,31	14,00	5,35
5,50	6,27	14,50	5,28
6,00	6,20	15,00	5,16
6,50	6,16	15,50	5,05
7,00	6,12	16,00	4,89
7,50	6,06	16,50	4,70
8,00	6,01	17,00	4,46
8,50	5,95	17,40	4,24
9,00	5,90	18,00	3,95
9,50	5,86	18,40	3,80
10,00	5,83	19,00	3,61
10,50	5,76	19,50	-
11,00	5,71	20,00	-

Tabela A.2a6 - Experiência E.6a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,10 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,25	11,50	5,70
3,00	6,57	12,00	5,64
3,50	6,50	12,50	5,60
4,00	6,45	13,00	5,55
4,50	6,39	13,50	5,46
5,00	6,34	14,00	5,40
5,50	6,30	14,50	5,33
6,00	6,25	15,00	5,25
6,50	6,20	15,50	5,15
7,00	6,15	16,00	4,92
7,50	6,08	16,50	4,80
8,00	6,05	17,00	4,55
8,50	6,00	17,40	4,31
9,00	5,95	18,00	3,94
9,50	5,91	18,50	3,73
10,00	5,85	19,00	3,61
10,50	5,79	19,50	-
11,00	5,75	20,00	-

Tabela A.2a7 - Experiência E.7a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,22	11,50	5,69
3,00	6,55	12,00	5,64
3,50	6,48	12,50	5,59
4,00	6,42	13,00	5,54
4,50	6,36	13,50	5,47
5,00	6,30	14,00	5,40
5,50	6,25	14,50	5,34
6,00	6,19	15,00	5,27
6,50	6,14	15,50	5,18
7,00	6,10	16,00	5,07
7,50	6,06	16,50	4,95
8,00	6,00	17,00	4,78
8,50	5,96	17,50	4,56
9,00	5,92	18,00	4,27
9,50	5,88	18,50	3,99
10,00	5,83	19,00	3,76
10,50	5,78	19,50	3,61
11,00	5,74	20,00	3,48



Tabela A.2a8 - Experiência E.8a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,21	11,50	5,71
3,00	-	12,00	5,66
3,50	-	12,50	5,60
4,00	-	13,00	5,54
4,50	-	13,50	5,48
5,00	-	14,00	5,41
5,50	-	14,50	5,34
6,00	6,21	15,00	5,27
6,50	6,16	15,50	5,18
7,00	6,11	16,00	5,06
7,50	6,07	16,50	4,94
8,00	6,02	17,00	4,77
8,50	5,89	17,50	4,54
9,00	5,94	18,00	4,26
9,50	5,89	18,50	3,90
10,00	5,85	19,00	3,77
10,50	5,80	19,50	3,61
11,00	5,75	20,00	3,50

Tabela A.2a9 - Experiência E.9a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,44	11,50	5,85
3,00	-	12,00	5,81
3,50	-	12,50	5,75
4,00	-	13,00	5,70
4,50	-	13,50	5,65
5,00	-	14,00	5,59
5,50	-	14,50	5,52
6,00	6,32	15,00	5,45
6,50	6,27	15,50	5,36
7,00	6,20	16,00	5,26
7,50	6,19	16,50	5,15
8,00	6,16	17,00	4,99
8,50	6,12	17,50	4,81
9,00	6,05	18,00	4,56
9,50	6,01	18,50	4,25
10,00	5,96	19,00	4,02
10,50	5,91	19,50	3,82
11,00	5,88	20,00	3,68

Tabela A.2a10 - Experiência E.10a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,10 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	7,43	11,50	5,79
3,00	-	12,00	5,75
3,50	-	12,50	5,69
4,00	-	13,00	5,64
4,50	-	13,50	5,59
5,00	-	14,00	5,52
5,50	-	14,50	5,45
6,00	6,31	15,00	5,37
6,50	6,25	15,50	5,28
7,00	6,20	16,00	5,20
7,50	6,15	16,50	5,09
8,00	6,11	17,00	4,94
8,50	6,06	17,50	4,74
9,00	6,02	18,00	4,50
9,50	5,98	18,50	4,20
10,00	5,93	19,00	3,93
10,50	5,89	19,50	3,76
11,00	5,84	20,00	3,61

Tabelas A.3a - Dados Experimentais Obtidos com a Aplicação  
da Titulação de Gran.

Amostra Tipo a - Água Tratada da Rede de Distribuição de  
Campina Grande - PB, com Força Iônica  
 $I = 0,010$ .

Tabela A.3a1 - Experiência G.1a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml  
 $T = 25^{\circ}\text{C}$   
 $C_a = 0,10$  M

(Continua)

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,24	-	-
20,00	3,45	520,00	0,185
20,40	3,42	520,20	0,198
20,40	3,39	520,40	0,212
20,60	3,36	520,60	0,227
20,80	3,33	520,80	0,244
21,00	3,31	521,00	0,255
21,20	3,29	521,20	0,267
21,40	3,27	521,40	0,280
21,60	3,25	521,60	0,294
21,80	3,23	521,80	0,307
22,00	3,21	522,00	0,322
22,20	3,20	522,20	0,329
22,40	3,19	522,40	0,337

Tabela A.3a1 - Experiência G.1a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_0 = 0,10 \text{ M}$ 

(Conclusão)			
$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
22,60	3,18	522,60	0,345
22,80	3,17	522,80	0,354
23,00	3,16	523,00	0,362

Tabela A.3a2 - Experiência G.2a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,27	-	-
20,00	3,48	520,00	0,172
20,20	3,45	520,20	0,181
20,40	3,41	520,40	0,203
20,60	3,38	520,60	0,217
20,80	3,35	520,80	0,233
21,00	3,33	521,00	0,244
21,20	3,31	521,20	0,255
21,40	3,29	521,40	0,267
21,60	3,27	521,60	0,280
21,80	3,26	521,80	0,287
20,00	3,25	522,00	0,294
22,20	3,24	522,20	0,301
22,40	3,23	522,40	0,307
22,60	3,22	522,60	0,315
22,80	3,21	522,80	0,323
23,00	3,20	523,00	0,330

Tabela A.3a3 - Experiência G.3a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_A = 0,10 \text{ M}$ 

$V_X$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,25	-	-
20,00	3,41	520,00	0,203
20,20	3,38	520,20	0,217
20,40	3,35	520,40	0,233
20,60	3,33	520,60	0,244
20,80	3,30	520,80	0,261
21,00	3,28	521,00	0,274
21,20	3,26	521,20	0,286
21,40	3,24	521,40	0,300
21,60	3,23	521,60	0,307
21,80	3,21	521,80	0,322
22,00	3,19	522,00	0,337
22,20	3,18	522,20	0,345
22,40	3,17	522,40	0,353
22,60	3,16	522,60	0,362
22,80	3,15	522,80	0,370
23,00	3,14	523,00	0,379

Tabela A.3a4 - Experiência G.4a

Dados Iniciais -  $V_o = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,20	-	-
20,00	3,40	520,00	0,207
20,20	3,37	520,20	0,222
20,40	3,34	520,40	0,238
20,60	3,32	520,60	0,249
20,80	3,29	520,80	0,267
21,00	3,27	521,00	0,279
21,20	3,25	521,20	0,293
21,40	3,23	521,40	0,307
21,60	3,21	521,60	0,322
21,80	3,20	521,80	0,329
22,00	3,18	522,00	0,345
22,20	3,17	522,20	0,353
22,40	3,16	522,40	0,362
22,60	3,15	522,60	0,370
22,80	3,14	522,80	0,378
23,00	3,13	523,00	0,388



Tabela A.3a6 - Experiência G.6a

Dados Iniciais -  $V_C = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_X$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,22	-	-
20,00	3,33	520,00	0,243
20,20	3,30	520,20	0,261
20,40	3,28	520,40	0,273
20,60	3,25	520,60	0,293
20,80	3,21	520,80	0,321
21,00	3,19	521,00	0,336
20,20	3,17	521,20	0,353
21,40	3,15	521,40	0,369
21,60	3,13	521,60	0,387
21,80	3,12	521,80	0,396
22,00	3,11	522,00	0,405
22,20	3,10	522,20	0,415
22,40	3,09	522,40	0,425
22,60	3,08	522,60	0,435
22,80	3,07	522,80	0,445
23,00	3,06	523,00	0,456

Tabela A.3a7 - Experiência G.7a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OF}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,39	-	-
20,00	3,38	521,00	0,217
20,20	3,35	521,20	0,233
20,40	3,32	521,40	0,249
20,60	3,30	521,60	0,262
20,80	3,27	521,80	0,281
21,00	3,20	522,00	0,329
21,20	3,18	522,20	0,345
21,40	3,16	522,40	0,362
21,60	3,14	522,60	0,378
21,80	3,12	522,80	0,396
22,00	3,10	523,00	0,415
22,20	3,09	523,20	0,425
22,40	3,08	523,40	0,435
22,60	3,07	523,60	0,446
22,80	3,06	523,80	0,456
23,00	3,05	524,00	0,467

Tabela A.3a8 - Experiência G.8a

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,35	-	-
20,00	3,36	521,00	0,227
20,20	3,33	521,20	0,244
20,40	3,30	521,40	0,262
20,60	3,28	521,60	0,274
20,80	3,26	521,80	0,287
21,00	3,23	522,00	0,307
21,20	3,21	522,20	0,322
21,40	3,19	522,40	0,337
21,60	3,17	522,60	0,353
21,80	3,15	522,80	0,370
22,00	3,13	523,00	0,387
22,20	3,12	523,20	0,397
22,40	3,11	523,40	0,406
22,60	3,10	523,60	0,416
22,80	3,09	523,80	0,426
23,00	3,08	524,00	0,436

Tabela A.3a9 - Experiência G.9a

Dados Iniciais -  $V_C = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,22	-	-
20,00	3,32	521,00	0,249
20,20	3,28	521,20	0,274
20,40	3,26	521,40	0,286
20,60	3,24	521,60	0,300
20,80	3,21	521,80	0,322
21,00	3,19	522,00	0,337
21,20	3,17	522,20	0,353
21,40	3,15	522,40	0,369
21,60	3,14	522,60	0,378
21,80	3,12	522,80	0,396
22,00	3,10	523,00	0,415
22,20	3,09	523,20	0,425
22,40	3,08	523,40	0,435
22,60	3,07	523,60	0,446
22,80	3,06	523,80	0,456
23,00	3,05	524,00	0,467

Tabela A.3a10 - Experiência G.10a

Dados Iniciais -  $V_C = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,10$  M

$V_X$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,20	-	-
20,00	3,33	521,00	0,244
20,20	3,30	521,20	0,262
20,40	3,28	521,40	0,274
20,60	3,26	521,60	0,287
20,80	3,24	521,80	0,300
21,00	3,21	522,00	0,322
21,20	3,19	522,20	0,337
21,40	3,17	522,40	0,353
21,60	3,15	522,60	0,369
21,80	3,13	522,80	0,387
22,00	3,11	523,00	0,406
22,20	3,10	523,20	0,416
22,40	3,09	523,40	0,425
22,60	3,08	523,60	0,436
22,80	3,07	523,80	0,446
23,00	3,06	524,00	0,456

Tabelas A.2b - Dados de  $pH_{op}$  Obtidos com a utilização do Mé  
todo Convencional Eletrométrico.

Amostra Tipo b - Água Mineral Marca Indaiá - Fonte Santa Ri  
ta - PB, com Força Iônica  $I = 0,002$

Tabela A.2a1 - Experiência E.1b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml

$T = 25^{\circ}C$

$C_0 = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$pH_{op}$
-	5,25
0,5	5,12
1,0	4,96
1,5	4,78
2,0	4,60
2,5	4,45
3,0	4,33
3,5	4,23
4,0	4,12
4,5	4,06
5,0	4,00
5,5	3,95
6,0	3,89
6,5	3,86
7,0	3,83

Tabela A.2b2 - Experiência E.2b

Dados Iniciais -  $V_o = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{op}$
-	4,91
0,5	4,80
1,0	4,68
1,5	4,58
2,0	4,47
2,5	4,38
3,0	4,26
3,5	4,18
4,0	4,11
4,5	4,04
5,0	3,97
5,5	3,92
6,0	3,89
6,5	3,86
7,0	3,81

Tabela A.2b3 - Experiência E.3b

Dados Iniciais -  $V_C = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_z = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	4,78
0,5	4,72
1,0	4,62
1,5	4,53
2,0	4,43
2,5	4,34
3,0	4,24
3,5	4,16
4,0	4,09
4,5	4,02
5,0	3,97
5,5	3,91
6,0	3,87
6,5	3,82
7,0	3,78



Tabela A.2b4 - Experiência E.4b

Dados Iniciais -  $V_C = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	4,90
0,5	4,82
1,0	4,71
1,5	4,58
2,0	4,47
2,5	4,36
3,0	4,25
3,5	4,17
4,0	4,09
4,5	4,03
5,0	3,96
5,5	3,91
6,0	3,87
6,5	3,83
7,0	3,79

Tabela A.2b5 - Experiência E.5b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_{\text{e}} = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	4,91
0,5	4,83
1,0	4,73
1,5	4,60
2,0	4,49
2,5	4,37
3,0	4,26
3,5	4,18
4,0	4,11
4,5	4,05
5,0	3,98
5,5	4,93
6,0	3,90
6,5	3,85
7,0	3,82

Tabela A.2b6 - Experiência E.6b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x \text{ (ml)}$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	4,99
0,5	4,87
1,0	4,75
1,5	4,61
2,0	4,48
2,5	4,37
3,0	4,26
3,5	4,19
4,0	4,10
4,5	4,03
5,0	3,98
5,5	3,93
6,0	3,90
6,5	3,84
7,0	3,80

Tabela A.2b7 - Experiência E.71

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_H$ (ml)	pH <sub>op</sub>
-	4,98
1,5	4,89
2,0	4,76
2,5	4,63
3,0	4,49
3,5	4,38
4,0	4,27
4,5	4,20
5,0	4,12
5,5	4,05
6,0	3,99
6,5	3,95
7,0	3,89
7,5	3,85
8,0	3,81

Tabela A.2b8 - Experiência E.8b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x \text{ (ml)}$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	5,16
0,5	5,03
1,0	4,90
1,5	4,75
2,0	4,59
2,5	4,44
3,0	4,31
3,5	4,20
4,0	4,09
4,5	4,04
5,0	3,99
5,5	3,80
6,0	3,85
6,5	3,80
7,0	3,76

Tabela A.2b9 - Experiência E.9b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x \text{ (ml)}$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	5,32
0,5	5,22
1,0	5,05
1,5	4,82
2,0	4,58
2,5	4,48
3,0	4,35
3,5	4,26
4,0	4,20
4,5	4,13
5,0	4,08
5,5	3,98
6,0	3,89
6,5	3,85
7,0	3,79

Tabela A.2b10 - Experiência E.10b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x \text{ (ml)}$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	5,14
0,5	5,02
1,0	4,87
1,5	4,72
2,0	4,52
2,5	4,40
3,0	4,29
3,5	4,17
4,0	4,08
4,5	4,02
5,0	3,95
5,5	3,90
6,0	3,86
6,5	3,81
7,0	3,76

Tabelas A.3b - Dados Experimentais Obtidos com a Titulação  
de Gran

Amostra Tipo b - Água Mineral Marca Indaiã - Fonte Santa Ri  
ta - Pb, com Fôrça Iônica I = 0,002

Tabela A.3bl - Experiência G.1b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$C_a = 0,02 \text{ M}$

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	5,25	-	-
4,5	4,06	504,5	0,0439
5,0	4,00	505,0	0,0505
5,5	3,95	505,5	0,0567
6,0	3,89	506,0	0,0652
6,5	3,86	506,5	0,0699
7,0	3,83	507,0	0,0750
7,5	3,79	507,5	0,0823
8,0	3,75	508,0	0,0903
8,5	3,73	508,5	0,0947
9,0	3,71	509,0	0,1039



Tabela A.3b2 - Experiência G.2b

Dados Iniciais -  $V_O = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	4,91	-	-
4,5	4,04	504,5	0,0460
5,0	3,97	505,0	0,0541
5,5	3,92	505,5	0,0608
6,0	3,89	506,0	0,0652
6,5	3,86	506,5	0,0699
7,0	3,81	507,0	0,0785
7,5	3,78	507,5	0,0842
8,0	3,75	508,0	0,0903
8,5	3,73	508,5	0,0947
9,0	3,70	509,0	0,1015

Tabela A.3b3 - Experiência G.3b

Dados Iniciais -  $V_o = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	4,78	-	-
4,5	4,02	504,5	0,0482
5,0	3,97	505,0	0,0541
5,5	3,91	505,5	0,0622
6,0	3,87	506,0	0,0683
6,5	3,82	506,5	0,0767
7,0	3,78	507,0	0,0841
7,5	3,74	507,5	0,0923
8,0	3,70	508,0	0,1014
8,5	3,68	508,5	0,1062
9,0	3,66	509,0	0,1114

Tabela A.3b4 - Experiência G.4b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_0 = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_i$
-	4,90	-	-
4,5	4,03	504,5	0,0471
5,0	3,96	505,0	0,0554
5,5	3,91	505,5	0,0622
6,0	3,87	506,0	0,0683
6,5	3,83	506,5	0,0749
7,0	3,79	507,0	0,0822
7,5	3,75	507,0	0,0902
8,0	3,72	508,0	0,0968
8,5	3,69	508,5	0,1038
9,0	3,56	509,0	0,1114

Tabela A.3b5 - Experiência G.5b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x$ (mL)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (mL)	$F_1$
-	4,91	-	-
4,5	4,05	504,5	0,0450
5,0	3,98	505,0	0,0529
5,5	3,93	505,5	0,0594
6,0	3,90	506,0	0,0637
6,5	3,85	506,5	0,0715
7,0	3,82	507,0	0,0767
7,5	3,77	507,5	0,0862
8,0	3,75	508,0	0,0903
8,5	3,71	508,5	0,0991
9,0	3,68	509,0	0,1063

Tabela A.3b6 - Experiência G.6b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_0 = 0,02$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	4,99	-	-
4,5	4,03	504,5	0,0471
5,0	3,98	505,0	0,0529
5,5	3,93	505,5	0,0594
6,0	3,90	506,0	0,0637
6,5	3,84	506,5	0,0732
7,0	3,80	507,0	0,0803
7,5	3,77	507,5	0,0862
8,0	3,73	508,0	0,0946
8,5	3,70	508,5	0,1015
9,0	3,67	509,0	0,1088

Tabela A.3b7 - Experiência G.7b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	4,98	-	-
4,5	4,05	504,5	0,0450
5,0	3,99	505,0	0,0517
5,5	3,95	505,5	0,0567
6,0	3,89	506,0	0,0652
6,5	3,85	506,5	0,0715
7,0	3,81	507,0	0,0785
7,5	3,78	507,5	0,0842
8,0	3,75	508,0	0,0903
8,5	3,71	508,5	0,0991
9,0	3,68	509,0	0,1063

Tabela A.3b8 - Experiência G.8b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,02 \text{ M}$ 

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	5,03	-	-
4,5	4,05	504,5	0,0450
5,0	4,00	505,0	0,0505
5,5	3,94	505,5	0,0580
6,0	3,90	506,0	0,0637
6,5	3,86	506,5	0,0699
7,0	3,82	507,0	0,0767
7,5	3,78	507,5	0,0842
8,0	3,75	508,0	0,0903
8,5	3,71	508,5	0,0991
9,0	3,68	509,0	0,1063

Tabela A.3b9 - Experiências G.9b

Dados Iniciais -  $V_C = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,02$  M

$V_X$ (ml)	$\text{pH}_{\text{OP}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	5,07	-	-
4,5	4,02	504,5	0,0482
5,0	3,98	505,0	0,0529
5,5	3,92	505,5	0,0608
6,0	3,89	506,0	0,0652
6,5	3,85	506,5	0,0715
7,0	3,82	507,0	0,0767
7,5	3,78	507,5	0,0842
8,0	3,74	508,0	0,0924
8,5	3,71	508,5	0,0991
9,0	3,67	509,0	0,1088



Tabela A.3b10 - Experiência G.10b

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_s = 0,02$  F

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	5,07	-	-
4,5	4,04	504,5	0,0460
5,0	3,99	505,0	0,0517
5,5	3,92	505,5	0,0608
6,0	3,89	506,0	0,0652
6,5	3,84	506,5	0,0732
7,0	3,81	507,0	0,0785
7,5	3,79	507,5	0,0823
8,0	3,74	508,0	0,0924
8,5	3,70	508,5	0,1015
9,0	3,67	509,0	0,1088

Tabela A.1c - Dados Experimentais Obtidos pela Utilização  
do Método Convencional Colorimétrico.

Amostra Tipo c - Água Sintética com Força Iônica I = 0,01.

Composição em 1000 ml -  $\text{NaHCO}_3$  ..... 0,084 g  
 $\text{NaCl}$  ..... 0,5845 g

Dados Iniciais -  $V_c = 100$  ml  
 $T = 25^\circ\text{C}$   
 $C_a = 0,099$  M

Experiência Nº	$V_x$ (ml)
C.1c	2,2
C.2c	2,2
C.3c	2,2
C.4c	2,2
C.5c	2,1
C.6c	2,1
C.7c	2,2
C.8c	2,1
C.9c	2,1
C.10c	2,2

Tabelas A.2c - Dados de pH<sub>op</sub> Obtidos com a Utilização do Método Convencional Eletrométrico.

Amostra Tipo c - Água Sintética com Força Iônica I = 0,01.

Composição em 1000 ml - NaHCO<sub>3</sub> ..... 0,084 g  
NaCl ..... 0,5845 g

Tabela A.2c1 - Experiência E.3c

Dados Iniciais - V<sub>c</sub> = 500 ml  
T = 25°C  
C<sub>a</sub> = 0,099 M

(Continua)

V <sub>x</sub>	pH <sub>op</sub>
-	7,83
3,0	6,28
3,5	6,17
4,0	6,07
4,5	5,98
5,0	5,89
5,5	5,80
6,0	5,71
6,5	5,62
7,0	5,52
7,5	5,40
8,0	5,27
8,5	5,12
9,0	4,92

Tabela A.2cl - Experiência E.3c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_{\text{a}} = 0,099 \text{ M}$ 

(Conclusão)	
$V_x$	$\text{pH}_{\text{op}}$
9,5	4,60
10,0	4,11
10,5	3,75
11,0	3,54
11,5	3,43
12,0	3,34
12,5	3,28

Tabela A.2c2 - Experiência E.6c

Dados Iniciais -  $V_o = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,099$  M

$V_x$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	8,06
3,0	6,32
3,5	6,20
4,0	6,11
4,5	6,02
5,0	5,93
5,5	5,84
6,0	5,75
6,5	5,65
7,0	5,55
7,5	5,44
8,0	5,31
8,5	5,16
9,0	4,96
9,5	4,66
10,0	4,19
10,5	3,79
11,0	3,55
11,5	3,43
12,0	3,33
12,5	3,27

Tabela A.2c3 - Experiência E.7c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,099$  M

$V_x$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	8,05
3,0	6,34
3,5	6,24
4,0	6,15
4,5	6,05
5,0	5,96
5,5	5,87
6,0	5,78
6,5	5,68
7,0	5,57
7,5	5,46
8,0	5,34
8,5	5,18
9,0	4,95
9,5	4,67
10,0	4,20
10,5	3,80
11,0	3,57
11,5	3,47
12,0	3,37
12,5	3,30

## Tabela A.2c4 - Experiência E.9c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,099 \text{ M}$ 

$V_x$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	8,13
3,0	6,38
3,5	6,28
4,0	6,18
4,5	6,09
5,0	6,00
5,5	5,90
6,0	5,80
6,5	5,72
7,0	5,61
7,5	5,50
8,0	5,37
8,5	5,21
9,0	5,02
9,5	4,73
10,0	4,28
10,5	3,86
11,0	3,62
11,5	3,50
12,0	3,40
12,5	3,33

Tabela A.2c5 - Experiência E.10c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,099$  M

$V_x$	$\text{pH}_{\text{op}}$
-	8,07
3,0	6,39
3,5	6,29
4,0	6,19
4,5	6,09
5,0	6,01
5,5	5,92
6,0	5,82
6,5	5,73
7,0	5,63
7,5	5,52
8,0	5,40
8,5	5,23
9,0	5,04
9,5	4,76
10,0	4,30
10,5	3,89
11,0	3,63
11,5	3,53
12,0	3,41
12,5	3,36



Tabelas A.3c - Dados Experimentais Obtidos com a Titulação de Gran.

Amostra Tipo c - Água Sintética com Força Iônica I = 0,01.

Composição em 1000 ml -  $\text{NaHCO}_3$  ..... 0,084 g  
 $\text{NaCl}$  ..... 0,5845 g

Tabela A.3cl - Experiência G.1c

Dados Iniciais -  $V_c = 500$  ml

$T = 25^\circ\text{C}$

$C_a = 0,099$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	7,83	500,00	-
13,1	3,22	513,10	0,309
13,3	3,20	513,30	0,324
13,5	3,18	513,50	0,339
13,7	3,16	513,70	0,355
13,9	3,14	513,90	0,372
14,1	3,12	514,10	0,389
14,3	3,11	514,30	0,399
14,5	3,09	514,50	0,418
14,7	3,08	514,70	0,428
14,9	3,07	514,90	0,438
15,1	3,06	515,10	0,448
15,3	3,05	515,30	0,459
15,5	3,04	515,50	0,470

Tabela A.3c2 - Experiência G.2c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 0,099$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{Op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
13,10	3,20	513,10	0,324
13,30	3,18	513,30	0,339
13,50	3,16	513,50	0,355
13,70	3,15	513,70	0,364
13,90	3,14	513,90	0,373
14,10	3,12	514,10	0,398
14,30	3,10	514,30	0,408
14,50	3,08	514,50	0,428
14,70	3,07	514,70	0,438
14,90	3,06	514,90	0,448
15,10	3,05	515,10	0,459
15,30	3,04	515,30	0,469
15,50	3,03	515,50	0,481

Tabela A.3c3 - Experiência G.3c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_a = 6,099$  M

$V_x$ (ml)	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$ (ml)	$F_1$
-	8,05	513,10	-
13,10	3,23	513,30	0,302
13,30	3,22	513,50	0,309
13,50	3,20	513,70	0,324
13,70	3,18	513,90	0,339
13,90	3,17	514,10	0,347
14,10	3,15	514,30	0,364
14,30	3,14	514,50	0,373
14,50	3,11	514,50	0,399
14,70	3,10	514,70	0,409
14,90	3,09	514,90	0,418
15,10	3,08	515,10	0,428
15,30	3,07	515,30	0,438
15,50	3,06	515,50	0,449

Tabela A.3c4 - Experiência G.4c

Dados Iniciais -  $V_0 = 500$  ml $T = 25^{\circ}\text{C}$  $C_2 = 0,099$  M

V	$\text{pH}_{\text{Op}}$	$V_T$	$F_1$
-	8,13	-	-
13,1	3,26	513,10	0,282
13,3	3,23	513,30	0,302
13,5	3,21	513,50	0,316
13,7	3,19	513,70	0,332
13,9	3,18	513,90	0,339
14,1	3,16	514,10	0,356
14,3	3,15	514,30	0,364
14,5	3,13	514,50	0,382
14,7	3,12	514,70	0,391
14,9	3,11	514,90	0,399
15,1	3,10	515,10	0,409
15,3	3,09	515,30	0,419
15,5	3,08	515,50	0,428

Tabela A.3c5 - Experiência G.5c

Dados Iniciais -  $V_C = 500 \text{ ml}$  $T = 25^\circ\text{C}$  $C_a = 0,099 \text{ M}$ 

V	$\text{pH}_{\text{op}}$	$V_T$	$F_1$
-	8,07	-	-
13,1	3,28	513,10	0,269
13,3	3,26	513,30	0,282
13,5	3,25	513,50	0,288
13,7	3,28	513,70	0,303
13,9	3,21	513,90	0,317
14,1	3,19	514,10	0,332
14,3	3,17	514,30	0,348
14,5	3,15	514,50	0,364
14,7	3,14	514,70	0,373
14,9	3,13	514,90	0,382
15,1	3,12	515,10	0,391
15,3	3,11	515,30	0,400
15,5	3,10	515,50	0,409

SIMBOLOGIA UTILIZADA NO APÊNDICE B

Simboló	Descrição	Unidade
$pH_{e1}$	- pH operacional do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ .	pH
$V_1$	- Volume de ácido forte mineral, HCl, necessário até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ .	ml
N	- Número de dados	-
$a_0$	- Coeficiente linear da reta dos mínimos quadrados.	-
$a_1$	- Coeficiente de regressão correspondente à declividade da reta da Primeira Função de Gran, $F_1$ , versus o volume de ácido adicionado, $V_x$ (ml).	-
$fH_{op}^+$	- Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio na escala molar.	-
$R^2$	- Coeficiente de determinação ou variância do método dos mínimos quadrados.	-
R	- Coeficiente de correlação do método dos mínimos quadrados.	-
$S_{yx}$	- Erro padrão de estimativa	-
$S_{a1}$	- Erro padrão de estimativa do coeficiente de regressão linear $a_1$ .	-
t	- Parâmetro de Student com (n-2) graus de liberdade.	-
NS	- Nível de significância	-

Tabela B1 - Valores Individuais e Médios do Ponto de Equivalência de  $H_2CO_3^*$ ,  $pH_{el}$  e do Volume de Ácido Forte, HCl, necessário até este ponto,  $V_1$  decorrentes do Método Eletrométrico à  $25^\circ C$ .

(Continua)

Solução Teste	Fôrça Iônica I	$C_a$ Moles <sup>-1</sup>	Experi ência	$pH_{el}$		$V_1$ (ml)	
				P/Exp.	vl. Médio	P/Exp.	vl. Médio
Tipo "a"			E1a	4,30		17,75	
Água			E2a	4,30		17,75	
Tratada			E3a	4,30		17,50	
Rêde	0,010	0,10	E4a	4,30	4,32	17,75	17,78
de			E5a	4,30		17,25	
Campina			E6a	4,20		17,75	
Grande			E7a	4,40		17,75	
Pb.			E8a	4,40		17,75	
			E9a	4,40		17,75	
			E10a	4,30		18,25	
Tipo "b"			E1b	4,77		1,50	
Água			E2b	4,67		1,75	
Mineral			E3b	4,55		1,75	
Indaiã			E4b	4,67		1,25	
Fonte	0,002	0,020	E5b	4,69	4,67	1,25	1,58
Santa			E6b	4,58		1,75	
Rita			E7b	4,67		1,25	
Pb.			E8b	4,69		1,75	
			E9b	4,74		1,75	
			E10b	4,67		1,75	

Tabela B1 - Valores Individuais e Médios do Ponto de Equivalência de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{pH}_{el}$  e do Volume de Ácido Forte, HCl, necessário até este ponto,  $V_1$  decorrentes do Método Eletrométrico à  $25^\circ\text{C}$ .

(Conclusão)							
Solução	Fôrça	$C_a$	Experi	$\text{pH}_{el}$		$V_1$ (ml)	
Teste	Iônica I	Moles <sup>-1</sup>	ência	P/Exp.	Vi. Médio	P/Exp.	Vi. Médio
Tipo "c"			E1c	3,93		10,25	
Água			E2c	4,45		9,75	
Sintética			E3c	4,43	4,28	9,75	9,25
$\text{NaHCO}_3 +$			E4c	4,53		9,75	
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$			E5c	4,07		10,25	



Tabela B.2a - Determinação dos Valores de  $fH_{op}^+$  e de  $V_1$  Decorrentes da Aplicação do Método dos Mínimos Quadrados na Reta  $F_1 \times V_x$  para a Água Tipo "a".

Exp. N <sup>o</sup>	C <sub>a</sub> M	N	-a <sub>o</sub>	a <sub>1</sub> ou declividade da reta	$fH_{op}^+$	$V_1$ (ml.)	$R^2$	R	$Sy_x$ ( $\times 10^{-3}$ )	$Sa_1$ ( $\times 10^{-3}$ )	t	NS
G.1a	0,10	16	1,019	0,0605	0,605	16,84	0,99668	0,9984	6,02	1,63	37,07	<<0,01
G.2a	0,10	16	0,849	0,0518	0,518	16,39	0,9743	0,9870	8,52	2,31	22,40	<<0,01
G.3a	0,10	16	0,966	0,0588	0,588	16,43	0,9792	0,9895	5,55	1,51	39,07	<<0,01
G.4a	0,10	16	0,999	0,0608	0,608	16,43	0,9902	0,9950	6,44	1,75	34,74	<<0,01
G.5a	0,10	16	1,147	0,0702	0,702	16,34	0,9760	0,9880	10,70	2,00	24,19	<<0,01
G.6a	0,10	16	1,171	0,0714	0,714	16,40	0,9770	0,9880	11,06	3,00	23,79	<<0,01
G.7a	0,10	16	1,535	0,0879	0,879	17,46	0,9840	0,9920	13,90	3,77	23,32	<<0,01
G.8a	0,10	16	1,198	0,0716	0,716	16,73	0,9930	0,9960	6,30	1,71	41,84	<<0,01
G.9a	0,10	16	1,193	0,0726	0,726	16,43	1,0000	1,0000	6,66	1,81	40,20	<<0,01
G.10a	0,10	16	1,223	0,0735	0,735	16,40	0,9930	0,9970	6,25	1,69	43,49	<<0,01

Tabela B.2b - Determinação dos Valores de  $fH_{op}^+$  e de  $V_1$  Decorrentes da Aplicação do Método dos Mínimos Quadrados na Retra  $F_1 \times V_x$  para a Água Tipo "b".

Exp. Nº	$C_a$ M	N	$-a_o$	$a_1$ ou decli- vidade da reta	$fH_{op}^+$	$V_1$ (ml)	$R^2$	R	$Sy_x$ ( $\times 10^{-3}$ )	$Sa_1$ ( $\times 10^{-3}$ )	t	NS
G.1b	0,021	10	0,0146	0,0130	0,619	1,123	0,995	0,997	1,12	24,70	52,63	<<0,01
G.2b	0,021	10	0,0070	0,0121	0,576	0,578	0,997	0,998	1,096	24,13	50,14	<<0,01
G.3b	0,021	10	0,0184	0,0146	0,659	1,261	0,884	0,940	1,931	42,52	34,34	<<0,01
G.4b	0,021	10	0,0159	0,0141	0,672	1,129	0,999	0,999	0,576	12,69	111,05	<<0,01
G.5b	0,021	10	0,0150	0,0134	0,638	1,119	1,000	1,000	1,307	28,79	46,54	<<0,01
G.6b	0,021	10	0,0170	0,0139	0,662	1,23	1,000	1,000	1,224	26,96	51,54	<<0,01
G.7b	0,021	10	0,0164	0,0135	0,643	1,22	0,995	0,997	0,897	19,76	68,34	<<0,01
G.8b	0,021	10	0,0174	0,0136	0,647	1,28	0,998	0,999	1,022	22,49	60,46	<<0,01
G.9b	0,021	10	0,0131	0,0132	0,647	0,993	0,993	0,996	1,831	40,32	32,74	<<0,01
G.10b	0,021	10	0,0163	0,0137	0,653	1,19	0,996	0,998	1,898	41,80	32,77	<<0,01

Tabela B.2c - Determinação dos Valores de  $fH_{op}^+$  e de  $V_1$  Decorrentes da Aplicação do Método dos Mínimos Quadrados na Reta  $F_1 \times V_x$  para a Água Tipo "c".

Experiência Nº	$C_a$ M	N	$-a_0$	$a_1$	$fH_{op}^+$	$V_1$ (mL)	$R^2$	R	$S_{yx}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$S_{a_1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	t	NS
G.1c	0,099	13	0,573	0,0677	0,648	8,46	0,989	0,994	5,33	1,98	34,20	$\ll 0,01$
G.2c	0,099	13	0,543	0,0664	0,671	8,18	0,979	0,989	4,47	1,66	40,08	$\ll 0,01$
G.3c	0,099	13	0,542	0,0643	0,649	8,43	0,994	0,997	4,47	1,66	38,83	$\ll 0,01$
G.4c	0,099	13	0,487	0,0594	0,600	8,19	0,987	0,994	4,95	1,84	32,35	$\ll 0,01$
G.5c	0,099	13	0,531	0,0610	0,616	8,71	0,994	0,997	5,10	1,89	32,28	$\ll 0,01$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BATES, Q.G., (1964), "Determination of pH: Theory and Practice", Wiley Interscience, Second Edition, New York.
- 2 - CAVALCANTI, B.V.H. & LOEWENTHAL, R.E., (1981), "Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems". Research Report Nº 36, Cape Town, South Africa, p. 2.44 a 2.48 e 3.30 a 3.50.
- 3 - CAVALCANTI, B.V.H., (1981), "A Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade", Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Fortaleza Ceará, 32 p.
- 4 - LOWEWNTHAL, R.E. & MARAIS, G.V.R., (1976), "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Practice", Ann Arbor Science, Michigan - USA.
- 5 - OHLWEILER, O.A., (1976), "Química Analítica Quantitativa", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro - Brasil, Volume 2.
- 6 - SAWYER, C.N. & Mc CARTY, P.L., (1967), "Chemistry for Sanitary Engineers", Mc Graw Hill Book Company, New York, USA, 516 p.
- 7 - Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, (1975), American Public Health Association, Washington - DC, 14<sup>a</sup> Edição, 1193 p.
- 8 - SPIEGEL, M.R., (1977), "Estatística", São Paulo, 580 p.

- 9 - STEEL, E.W., (1966), "Abastecimento D'Água e Sistemas de Esgotos", Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 866 p.
- 10- STUM, W. & MORGAN, J., (1970), "Aquatic Chemistry", wiley Interscience, New York,