

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
TESE DE MESTRADO

"DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS DE
ALTA SALINIDADE E ALTA FORÇA
IÔNICA À 25°C."

JOSÉ FLORENCIO DE OLIVEIRA

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1988

"DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS DE
ALTA SALINIDADE E ALTA FORÇA
IÔNICA A 25°C."

POR

JOSÉ FLORENCIO DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Enge
nharia Civil da Universidade Fe
deral da Paraíba, em cumprimento
às exigências para obtenção do
grau de Mestre.

ÁREAS DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ORIENTADORA:

PROF^a BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1988

Diss.
345.347 (045)
042



048d Oliveira, Jose Florencio de
Determinacao de alcalinidade de aguas de alta salinidade e alta forca ionica a 25°C / Jose Florencio de Oliveira. - Campina Grande, 1988.
202 p.

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

1. Alcalinidade 2. Agua 3. Agua - Salinidade 4. Dissertacao I. Cavalcanti, Bernardete Feitosa, Dra. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 543.319(043)

"DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS DE
ALTA SALINIDADE E ALTA FORÇA
IÔNICA À 25°C."

JOSÉ FLORENCIO DE OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/OUTUBRO/1988

Senandete Feitor Cavalcanti
Orientadora

[Handwritten Signature]

Shiva [Handwritten]

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

1988

DEDICATÓRIA

À memória do meu saudoso pai, pelo seu exemplo de honestidade e humildade, que certamente dos altos Céus também compartilha comigo da vitória alcançada.

À minha querida Mãe que tão bondosamente soube me compreender e encorajar em toda a minha caminhada em busca do sucesso.

À minha esposa Josélia e as minhas queridas filhas, Kivânia, Kêzia e Kêllen pelo apoio, colaboração, compreensão e incentivo principalmente nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À professora Bernardete Feitosa Cavalcanti (orientadora), que tão bem desempenhou a sua função, demonstrando a sua alta competência e eficiência, a minha eterna gratidão.

Ao casal José Avelino Freire e Rosa Maria Mendes Freire, pela sua valiosa colaboração.

Aos mestres, colegas e funcionários do curso de Engenharia Sanitária os meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

	Página
- RESUMO	ix
- ABSTRACT	xii
- INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO I - DESENVOLVIMENTO DA TEORIA APLICADA PARA ÁGUAS DE ALTA SALINIDADE E DE ALTA FORÇA IÔNICA CONTENDO O SISTEMA CARBÔNICO	10
1.1 - Considerações Gerais	10
1.2 - Modelagem do Sistema $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos (SD)	11
CAPÍTULO 2 - DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA ALCALINIDADE E SUAS FORMAS PARA ÁGUAS DE ALTA SALINIDADE E ALTA FORÇA IÔNICA	22
2.1 - Considerações Gerais	22
2.2 - Equações de Alcalinidade (e Acidez) e suas Formas para o Sistema $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos	23
CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS MÉTODOS COLORIMÉTRICO E ELETROMÉTRICO COMUMENTE EMPREGADOS NA PRÁTICA	29
3.1 - Considerações Gerais Sobre Titulação	29
3.2 - Método Convencional Colorimétrico	30
3.3 - Método Convencional Eletrométrico	32

CAPÍTULO 4 - DESCRIÇÃO TEÓRICA DA TITULAÇÃO DE GRAN PARA O SISTEMA $H_2CO_3^* + H_2O + SAIS DISSOLVIDOS$..	34
4.1 - Generalidades	34
4.2 - Desenvolvimento da Primeira Função de Gran, F_1 ...	37
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE EXPERIMENTAL DO SISTEMA $H_2CO_3^* +$ $H_2O + SAIS DISSOLVIDOS$	42
5.1 - Generalidades	42
5.2 - Metodologia Experimental para o Método Convencio <u>n</u> nal Colorimétrico	44
5.3 - Metodologia Experimental para o Método Convencio <u>n</u> nal Eletrométrico	46
5.4 - Metodologia Experimental da Titulação de Gran	49
CAPÍTULO 6 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO	52
6.1 - Generalidades	52
6.2 - Resultados das Titulações Empregadas para a Deter <u>m</u> inação da Alcalinidade	53
6.3 - Discussão dos Resultados e Conclusões	62
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
- SIMBOLOGIA UTILIZADA NOS ANEXOS DECORRENTES DO DESEN <u>v</u> volvimento Experimental da Pesquisa	73
- ANEXO I - Dados Experimentais Obtidos através da Utili <u>z</u> ação do Método Convencional Colorimétrico .	76
- ANEXO II - Dados Experimentais Obtidos pela Utilização	

do Método Convencional Eletrométrico	81
- ANEXO III - Dados Experimentais Obtidos pela Utiliza ção da Titulação de Gran	142

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é o de apresentar um método bastante preciso para a determinação da Alcalinidade Total ou simplesmente Alcalinidade de águas de alta salinidade e de alta força iônica.

Este método é denominado de Titulação de Gran (1952) e apresenta inúmeras vantagens em relação às demais titulações empregadas na prática ("verbi gratia": os Métodos Convencionais Colorimétrico e Eletrométrico). Estas vantagens se reportam à inclusão de vários efeitos além dos normalmente conhecidos (influência da Temperatura, Força Iônica e Concentração Total das Espécies em solução) nas equações que definem as funções de Gran bem como na metodologia experimental desta titulação. Estes efeitos que são difíceis de ser contornados pelas demais titulações são: (i) a formação de pares iônicos ou complexos devido à presença de espécies suficientemente concentradas que também afetam a atividade das espécies da água de alta salinidade sob estudo; (ii) a influência de efeitos de hidratação e volume iônico na atividade das espécies de águas de alta força iônica e alta salinidade e (iii) a interpretação do pH com relação ao efeito do Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL. Este residual se deve ao uso de célula eletroquímica com junção líquida; ou seja, com eletrodo de referência com solução saturada de cloreto de potássio, KCl.

A água de alta salinidade e de alta força iônica utilizada nas experiências realizadas foi definida pelo sistema $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O +$ Sais Dissolvidos ou $H_2CO_3^* + H_2O + SD$. Isto significa que esta água, além de incorporar o sistema carbônico, leva em consideração os sais definidos pelos cloretos uni-univalentes KCl e NaCl e alcalino-terrosos $CaCl_2$ e $MgCl_2$.

A temperatura para as soluções investigadas foi mantida constante à $25^\circ C$. Entretanto, a concentração dos sais dissolvidos foi propositalmente aumentada a fim de se verificar a sua influência nos resultados experimentais obtidos de Alcalinidade e do coeficiente de atividade operacional do ion hidrogênio (resultante do emprego da Titulação de Gran).

Inicialmente, foi mostrada a modelagem do sistema sob estudo, tendo por base aquela desenvolvida por Loewenthal & Marais (1976) para o sistema carbônico. Depois, além de se mostrar a determinação teórica da Alcalinidade, foram incluídos nesta tese os seguintes itens: (1) a determinação da Primeira Função de Gran, F_1 , que serve para o cálculo da Alcalinidade experimental; (2) o desenvolvimento teórico das titulações empregadas na prática; (3) a metodologia experimental empregada para cada método utilizado e, finalmente (4) os resultados obtidos da Alcalinidade segundo cada método aplicado e a discussão destes resultados.

No caso particular dos resultados experimentais do coeficiente de atividade operacional do ion hidrogênio, $f_{H_{op}^+}$, pode-se dizer que foram obtidos valores crescentes com o aumento da força iônica nas faixas utilizadas para cada tipo de água de alta salinidade analisada. Relações semelhantes foram obti

das por Cavalcanti, B. & Loewenthal, R. (1981) e por Guimarães, P. & Cavalcanti, B. (1983) à 25°C na mesma faixa iônica desta pesquisa. Entretanto, os valores experimentais da Alcalinidade se mantiveram praticamente constantes com o aumento da força iônica em todos os três métodos utilizados (Colorimétrico, Eletrométrico e Titulação de Gran). Tal observação também foi verificada no trabalho de Guimarães & Cavalcanti (1983).

A discussão final desta pesquisa mostrou que realmente a Titulação de Gran é o método que permite a obtenção mais precisa da Alcalinidade de águas de alta salinidade e alta força iônica. Isto se deve ao fato de que ela contorna todos os efeitos adversos à obtenção deste parâmetro.

Espera-se que este trabalho seja de utilidade para pesquisas posteriores tanto envolvendo águas de alta salinidade e alta força iônica como naqueles que necessitam de uma determinação mais precisa da Alcalinidade de $H_2CO_3^*$ ou simplesmente Alcalinidade.

ABSTRACT

The main objective of this monograph is to show a very accurated method to determine Alkalinity or total Alkalinity of the high ionic strehgth and Salinity waters.

This method is denominated Gran Titration (1952) and it shows several advantages when one compares it with other titrations usually employed in practice (for example, the Conventional Colourimetric and Electrometric Methods). These advantages are due to the possibility to include several effects besides those usually known (Temperature, Ionic Strength and Total Species Concentration influence) in the equations which define the Gran functions as well as in its experimental method. These effects which are difficult to be considered in other titration methods are: (i) the ionic or complex pair formation due to the existence of strongly concentrated species Shich also affects the activity of the species of the high salinity water under investigation; (ii) the hydration and ionic volume effects which influence the high ionic strength and salinity waters species activity and (iii) the pH interpretation related to the Residual Liquid Junction Potential effect due to the use of an electrochemical cell with liquid junction; i.e., by utilizing a reference eletrodcde with a KCl saturated solution.

The high ionic strength and salinity water utilized in the experiments was defined by the system $H_2CO_3 + CO_2(aq) +$

$H_2O + \text{Dissolved Salts}$ or $H_2CO_3^* + H_2O + \text{DS}$. This implies that the analyzed waters included in its composition the carbonic system as well as the salts defined by the uni-univalent chlorides KCl and NaCl and the alkaline earth chlorides $CaCl_2$ and $MgCl_2$.

The temperature for the solutions under investigation was maintained at $25^\circ C$. However, the dissolved salt concentrations were increased in order to verify its influence on the experimental results of Alkalinity and operational activity coefficient for H^+ (obtained by utilizing the Gran Titration).

Initially the analyzed system modelling is shown which is based on the carbonic system modelling developed by Loewenthal & Marais (1976). Then after showing the theoretical Alkalinity determination, the following items are also included in this thesis: (1) the First Gran Function, F_1 , determination in order to calculate the experimental Alkalinity; (2) the theoretical development of the titrations usually employed in practice; (3) the experimental methods employed in each titration described in this monograph and (4) the Alkalinity results obtained according to each applied method and the discussion of these results.

In the particular case of the experimental results of the operational activity coefficient for the hydrogen ion, $f_{H^+}^{Op}$, it can be said that the obtained results increased with the ionic strength increase in the utilized range for each type of high salinity water analyzed. Similar relationships were obtained by Cavalcanti, B. & Loewenthal, R. (1981) and Guimarães, P. & Cavalcanti, B. (1983) at $25^\circ C$ in the same ionic

strength range used in this research. However, the Alkalinity experimental values obtained, with increase in the ionic strength, remained practically the same in all the three utilized methods (Colourimetric, Electrometric and Gran Titration). Such an observation was also verified in the research carried out by Guimarães & Cavalcanti (1983).

The final discussion of this monograph showed that the Gran Titration is really the more accurate method for obtaining the Total Alkalinity. This is due to the fact that the above mentioned method incorporates all the effects which influence the determination of this parameter.

It is expected that this thesis could be used for further researches not only on high ionic strength and salinity waters but also on those waters in which a more accurate determination for the H_2CO_3^* Alkalinity or simply Alkalinity is necessary.

INTRODUÇÃO

Loewenthal & Marais (1976) desenvolveram a modelagem teórica do sistema carbônico que governa as águas naturais de baixa força iônica ($I^* < 0,10$). Esta teoria mostra que para a definição do sistema de ácido fraco diprótico $H_2CO_3 + CO_2(aq.) + H_2O$ (onde $CO_2(aq.)$ é o gás carbônico molecularmente dissolvido), é necessário o conhecimento das equações de equilíbrio do sistema e de dois parâmetros que sejam facilmente mensuráveis e descritos em termos das espécies do sistema.

Um destes parâmetros é o pH cuja medição moderna é feita de forma eletrométrica e envolve, portanto, o conceito de atividade da espécie iônica hidrogênio, H^+ . Este conceito é definido pelo produto do coeficiente de atividade da espécie iônica sob questão e a concentração molar desta espécie.

O outro parâmetro consiste na medição da concentração total das espécies do sistema carbônico, geralmente expressa em termos de concentração molar.

* Força Iônica, I representa a medida de todos os íons presentes em solução e é determinada pela equação: $I = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$

onde C_i e Z_i indicam a concentração molar e a carga ou valência da espécie iônica "i", respectivamente.

Contudo, esta determinação é muito difícil de ser obtida porque exige que seja empregado um aparelho de medição altamente sofisticado e de alto custo que é o analisador de carbono inorgânico.

Levando em consideração esta dificuldade, o parâmetro de fácil medição que pode substituir a concentração total das espécies de uma solução teste é a Alcalinidade Total ou Alcalinidade (e suas formas ou a Acidez e suas formas). Geralmente, é calculada a Alcalinidade porque esta determinação conduz a um menor número de erros em comparação às demais.

Na prática, a Alcalinidade de uma solução é obtida pela titulação desta solução com um ácido forte mineral de volta até o ponto de equivalência que se lhe corresponde; ou seja, um certo pH_e .

Na teoria, a Alcalinidade é interpretada pelo sistema Solução Teste + Base Forte (BOH) e é determinada pela equação de balanço de prótons desenvolvida por Loewenthal (1976). Esta equação leva em consideração a protonação das espécies do sistema analisado; ou seja, considera como o próton escolhido o íon hidrogênio, H^+ . A equação é dada (ver Capítulo 2 deste trabalho) pela igualdade entre a soma das espécies que ganham H^+ com aquelas que perdem H^+ .

No caso de águas naturais contendo o sistema carbônico, ou seja, o sistema $H_2CO_3^* + H_2O$ (onde $H_2CO_3^* = H_2CO_3 + CO_2(aq.)$), os seus três pontos de equivalência (ou seja, o pH estabelecido em uma solução de concentração conhecida em 1 litro de água) sofrem a influência em maior ou menor escala de

três fatores: (i) temperatura, T , cuja influência se verifica na determinação das constantes de equilíbrio do sistema; (ii) força iônica, I , em se considerando a atividade das espécies que é afetada por efeitos eletrostáticos e (iii) a concentração total das espécies carbônicas, C_T .

A determinação da Alcalinidade é afetada principalmente por C_T já que a influência dos demais fatores é insignificante. Portanto, este parâmetro é geralmente escolhido para completar a definição de qualquer sistema de ácidos (ou bases) fracos mono e multipróticos adicionados ao sistema água.

Em se tratando de águas de alta salinidade (e de alta força iônica), a presença de sais dissolvidos deve ser levada em consideração. As espécies mais encontradas (cerca de 99,7% do total) em modelos de água do mar são K^+ , K_2SO_4 , Na^+ , Na_2CO_3 , $NaHCO_3(aq.)$, Na_2SO_4 , Cl^- , etc.

Garrels & Thompson estabeleceram modelos de água do mar ao computar a distribuição das espécies dissolvidas mais importantes. Seus cálculos foram baseados nas constantes de estabilidade e coeficientes de atividade (na escala de diluição infinita) das espécies mais encontradas em seu modelo (a maioria das espécies supracitadas). De acordo com o modelo apresentado, a maioria dos cátions se faz presente como íons metálicos aquosos. Entretanto, uma fração significativa de bicarbonatos e carbonatos (e, em alguns casos, sulfatos) aparece e forma com os íons metálicos o que se denomina de complexos ou pares iônicos.

Levando em consideração o acima exposto, a composição

ção da água de alta salinidade e de alta força iônica investi-
 gada nesta tese se constituiu em um sistema contendo sais dis-
 solvidos e espécie carbônica representada pela presença, em to-
 das as soluções sob investigação, do bicarbonato de sódio,
 NaHCO_3 ; ou seja, o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos (SD)}$.
 Os sais dissolvidos empregados foram os cloretos uni-univalen-
 tes NaCl e KCl e os alcalino-terrosos CaCl_2 e MgCl_2 .

Devido à presença dos sais dissolvidos e da elevada
 força iônica do sistema, outros fatores além dos supracitados
 exercem uma grande influência na identificação dos pon-
 tos de equivalência do sistema. Estes fatores são:

- (i) a existência de espécies suficientemente con-
 centradas para a formação de pares iônicos ou
 complexos. Estes pares iônicos afetam também a
 atividade das espécies da água de alta salini-
 dade estudada. Os pares iônicos do sistema
 $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{SD}$ são formados entre os cátions
 Na^+ (dos cloretos uni-univalentes) e Ca^{2+} e Mg^{2+}
 (dos cloretos alcalino-terrosos) com os ânions
 HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- dos sistemas carbônico e água.
 Na determinação da concentração total do siste-
 ma analisado, é mister se incorporar as espé-
 cies livres e complexas do sistema (ver modela-
 ção do sistema sob investigação no Capítulo 2
 desta tese);
- (ii) nas águas de alta salinidade e de alta força
 iônica, a atividade das espécies sofre além da
 influência de efeitos eletrostáticos (de forma

idêntica àquela de águas naturais de baixa força iônica) também a influência de efeitos de hidratação e volume iônico

Estes efeitos foram extensamente estudados por Loewenthal (1981) e Glueckauf (1955), cujas equações permitem a determinação dos coeficientes de atividade das espécies presentes no sistema;

- (iii) finalmente, surge o efeito que até 1981 (Cavalcanti & Loewenthal) era considerado como erro na interpretação do pH. Este efeito se reporta à existência do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) nas medições eletrométricas de pH realizadas com eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência ou tipo calomelano ou de prata-cloreto de prata, com ponte salina ou solução saturada de KCl (cloreto de potássio), ou seja, o uso de célula com junção líquida. Nestas medições, o sistema de eletrodos é inicialmente calibrado em uma solução-padrão ou "buffer" cuja atividade do ion hidrogênio é conhecida. Após este procedimento, substitui-se a solução-padrão pela solução-teste (águas de alta salinidade e alta força iônica). As matrizes iônicas das soluções-padrão e teste são muito diferentes. Portanto os potenciais de junção líquida que se estabelecem (a) com a calibração do sistema de eletrodos; ou seja, en

tre a ponte salina e as soluções padrões (de baixa força iônica) e (b) entre a ponte salina e as soluções investigadas são também diferentes. A diferença entre estes potenciais é chamada de Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL. Este residual é o principal fator de erros na interpretação do pH medido ou observado em célula eletroquímica com junção líquida, ou seja:

Elet. de Vidro/Solução Teste//KCl(Sat)/Elet. de Refer.
 (a) (b) (c) (d)

onde,

(a) = eletrodo constituído por uma membrana de vidro. Por razões práticas ele substitui o eletrodo de hidrogênio nas medições de pH.

(b) = solução sob investigação.

(c) = ponte salina constituída por uma solução saturada de cloreto de potássio e cuja concentração é constante e igual a 3,50M a 25°C.

(d) = eletrodo de referência tipo calomelano saturado e no qual a solução de KCl está imersa.

/ = indica uma interface eletrodo-solução.

// = indica uma junção líquida entre duas soluções não similares e pela qual há migração de ions.

O valor medido do pH não representa o valor real deste parâmetro, caso não se considere o efeito do RPJL.

Para contornar tal efeito, o valor do pH observado foi definido como sendo o pH operacional. A interpretação deste parâmetro levou em consideração o coeficiente de atividade operacional do íon H^+ que incorpora o produto do coeficiente de atividade real de H^+ com o parâmetro K_o , definido por Cavalcanti & Loewenthal (1981) como sendo aquele parâmetro que inclui os efeitos do RPJL.

A existência destes fatores modifica completamente a modelagem do sistema que descreve uma água de alta salinidade e de alta força iônica contendo o sistema carbônico. Estes fatores também influenciam na determinação precisa do ponto de equivalência de cada espécie carbônica livre e complexa. Portanto, a definição da Alcalinidade também irá sofrer a influência dos fatores acima mencionados.

Nesta tese, apresenta-se inicialmente a modelagem do sistema de águas de alta salinidade e de alta força iônica contendo o sistema carbônico definidas pelo sistema geral $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos (SD) (Ver Capítulo 1).

Os sais dissolvidos utilizados foram os cloretos uni-univalentes NaCl e KCl e os alcalino-terrosos $CaCl_2$ e $MgCl_2$. A espécie carbônica utilizada em todas as experiências foi o bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$ a uma concentração molar conhecida

da. Cada uma dos quatro tipos de amostras investigada continha uma concentração traço de ácido clorídrico, HCl, a fim de se constituir em um meio iônico constante.

Em seguida, é apresentada no Capítulo 2 a determinação teórica da Alcalinidade Total que se constitui no objetivo principal deste trabalho. O método proposto para uma determinação mais precisa da Alcalinidade de águas de alta salinidade e de alta força iônica contendo espécies carbônicas é denominado de Titulação de Gran e está exposto no Capítulo 4. Com a finalidade de comparação de resultados obtidos da Alcalinidade foram utilizadas as Titulações de Gran, Colorimétrica e Eletrométrica.

A temperatura durante todas as experiências realizadas com os três (03) métodos supramencionados foi mantida constante à 25°C. Entretanto, houve variação da força iônica ao se utilizar concentrações dos sais dissolvidos nas faixas de (i) 0,10 a 2,00 M para os cloretos uni-univalentes e (ii) 0,05 a 1,00 M para os cloretos alcalino-terrosos.

Os dados experimentais decorrentes da aplicação das titulações supramencionadas foram obtidos por meio da utilização de um eletrodo de referência tipo calomelano saturado (ver célula eletroquímica acima).

Os dados experimentais obtidos nesta tese são válidos apenas para este tipo de eletrodo de referência. Entretanto, a teoria aplicada na modelagem do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$ pode ser aplicada para qualquer sistema de alta força iônica.

A comparação dos resultados obtidos e sua discussão

é apresentada no Capítulo 6 deste trabalho.

A Alcalinidade Teórica foi também calculada e incluída nas tabelas de comparação de resultados de Alcalinidade do sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$.

CAPÍTULO 1

DESENVOLVIMENTO DA TEORIA APLICADA PARA ÁGUAS DE ALTA SALINIDADE E DE ALTA FORÇA IÔNICA CONTENDO O SISTEMA CARBÔNICO

1.1 - Considerações Gerais

Sabe-se que o sistema carbônico é o principal sistema que governa o pH das águas naturais terrestres.

A modelagem do sistema carbônico definido por $H_2CO_3^* + H_2O$ (onde $H_2CO_3^* = H_2CO_3 + CO_2(aq.)$) foi feita por Loewenthal & Marais em 1976.

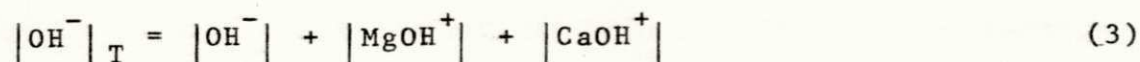
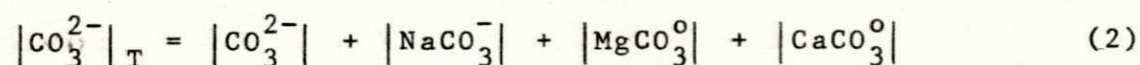
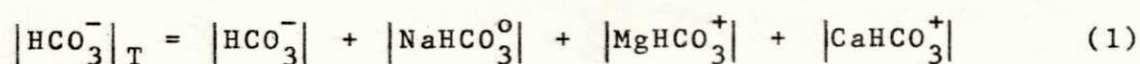
Com base nesta teoria, Cavalcanti et al (1981) fizeram uma extensão para águas de alta salinidade e alta força iônica (ou seja, $I \geq 0,1$). Nesta extensão, foram introduzidas algumas modificações (expostas no item seguinte) levando-se em consideração: (i) a nova interpretação do pH que antes era em termos da molaridade do íon hidrogênio, H^+ , e ora é considerada a atividade da espécie H^+ já que a medição do pH é feita com uma célula eletrométrica; (ii) o efeito dos chamados pares iônicos ou complexos. Estes pares iônicos são formados entre os cátions sódio, Na^+ , cálcio, Ca^{2+} e magnésio, Mg^{2+} e os ânions bicarbonato, HCO_3^- , carbonato, CO_3^{2-} e o íon oxidrila, OH^- no sistema que pode ser descrito por $H_3CO_2 + CO_2(aq) + H_2O +$ Sais Dissolvidos (SD). Estes pares complexos afetam a determi

nação dos pontos de equivalência das espécies carbônicas em águas de alta salinidade e alta força iônica e (iii) as concentrações de todas as espécies carbônicas (catiônicas e aniônicas) são expressas em termos de atividade. Portanto, as constantes de dissociação levam em consideração os efeitos dos coeficientes de atividade (na escala molar) das espécies do sistema sob investigação.

1.2 - Modelagem do Sistema $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos (SD)

Tendo em vista o objetivo de simplificar o desenvolvimento das equações que definem o sistema que caracteriza uma água de alta salinidade contendo espécies carbônicas e pares iônicos ou complexos, adota-se as seguintes condições:

- (1) As espécies carbônicas e de água que tem a capacidade de formar pares complexos são definidas de acordo com as suas respectivas equações de balanço de massa; ou seja:



onde,

"T" corresponde à soma das concentrações livres das espécies e daquelas chamadas de pares iônicos ou complexos;

"o" indica uma carga zero;

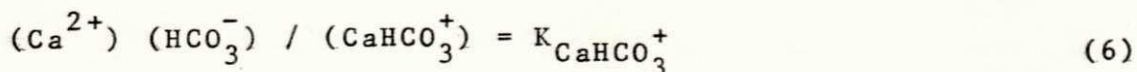
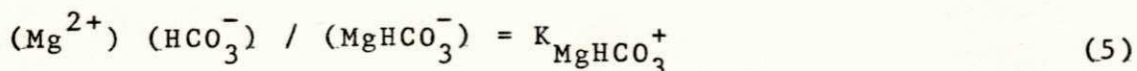
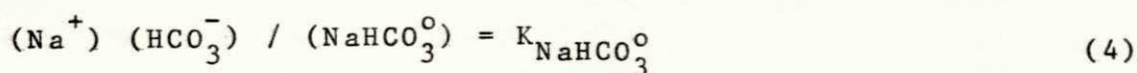
| | indica concentração molar das espécies livres e totais, em moles $\cdot l^{-1}$ ou M;

Onde não há subscripto, a espécie iônica é livre.

- (2) A relação entre as concentrações totais e livres das espécies carbônicas e íon oxidrila são igualadas a uma constante. Portanto, esta constante incorpora os efeitos dos pares complexos e é relacionada com a espécie livre carbônica (e íon oxidrila da água) e a espécie complexa que se lhe corresponde. Esta simplificação é baseada na hipótese de Garrels & Thompson (1962) de que os cátions não são significativamente complexados.

Antes de ser iniciada a modelagem do sistema que define uma água de alta salinidade contendo espécies carbônicas, é mister que se analise as equações de equilíbrio decorrentes da formação de pares complexos entre os cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} com as espécies carbônicas HCO_3^- e CO_3^{2-} e o íon oxidrila da água, OH^- (Cavalcanti, B.F., 1981):

Equações envolvendo as espécies Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e HCO_3^-



onde,

() indica atividade de uma espécie iônica

K = constante de dissociação

A atividade de uma espécie iônica é definida pelo

produto do coeficiente de atividade desta espécie e sua concentração molar; ou seja:

$$(M) = f_M |M| \quad (7)$$

onde,

f_M = coeficiente de atividade da espécie iônica "M" na escala molar.

Aplicando-se a definição de atividade da Eq. (7) nas Eqs. (4 a 6) e resolvendo-se para os pares iônicos vem que:

$$|\text{NaHCO}_3^0| = f_{\text{Na}^+} |\text{Na}^+| f_{\text{HCO}_3^-} |\text{HCO}_3^-| / K_{\text{NaHCO}_3^0} \cdot f_{\text{NaHCO}_3^0} \quad (8)$$

$$|\text{MgHCO}_3^+| = f_{\text{Mg}^{2+}} |\text{Mg}^{2+}| f_{\text{HCO}_3^-} |\text{HCO}_3^-| / K_{\text{MgHCO}_3^+} \cdot f_{\text{MgHCO}_3^+} \quad (9)$$

$$|\text{CaHCO}_3^+| = f_{\text{Ca}^{2+}} |\text{Ca}^{2+}| f_{\text{HCO}_3^-} |\text{HCO}_3^-| / K_{\text{CaHCO}_3^+} \cdot f_{\text{CaHCO}_3^+} \quad (10)$$

A análise das Eqs. (8 a 10) mostra que elas se constituem em equações difíceis de serem resolvidas. Entretanto, certas considerações podem ser feitas com o objetivo de simplificar a resolução destas equações, ou seja: (i) os coeficientes de atividade para as espécies Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e HCO_3^- podem ser calculados via teoria de hidratação e possuem um determinado valor para o meio iônico particular do sistema analisado e (ii) as constantes de dissociação independem do meio iônico e podem ser determinadas experimentalmente via métodos termodinâmicos.

A seguinte simplificação pode ser feita; em se considerando que os cátions supracitados não são significativamente complexados; é possível se escrever as Eqs. (8 a

10) da seguinte forma:

$$|\text{NaHCO}_3^0| = |\text{HCO}_3^-| \cdot \text{constante a} \quad (11)$$

$$|\text{MgHCO}_3^+| = |\text{HCO}_3^-| \cdot \text{constante b} \quad (12)$$

$$|\text{CaHCO}_3^+| = |\text{HCO}_3^-| \cdot \text{constante c} \quad (13)$$

Substituindo-se as equações acima na equação (1), vem que:

$$|\text{HCO}_3^-|_T = |\text{HCO}_3^-| \cdot \{1 + \text{constante a} + \text{constante b} + \text{constante c}\}; \text{ ou seja:}$$

$$|\text{HCO}_3^-|_T = |\text{HCO}_3^-| \cdot \text{constante 1} \quad (14)$$

De forma similar, para os demais pares complexos do sistema $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \text{SD}$, obtém-se:

$$|\text{CO}_3^{2-}|_T = |\text{CO}_3^{2-}| \cdot \text{constante 2} \quad (15)$$

$$|\text{OH}^-|_T = |\text{OH}^-| \cdot \text{constante 3} \quad (16)$$

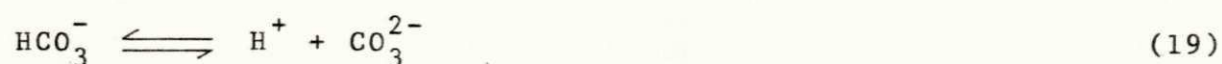
onde,

constantes 1, 2 e 3 = constantes para o meio iônico estipulado e particular e que incluem os efeitos dos pares complexos formados.

A partir destas simplificações, torna-se mais fácil modelar o sistema que define uma água de alta salinidade contendo o sistema carbônico; ou seja: $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{SD}$.

No sistema carbônico definido por $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$, as es

pécies carbônicas e os íons hidrogênicos, H^+ e oxidrila, OH^- da água existem sob estado de equilíbrio dinâmico que é descrito pelas seguintes reações de dissociação:



As equações de equilíbrio, em se considerando a atividade das espécies envolvidas, são dadas por:

$$(H^+) (HCO_3^-) / (H_2CO_3^*) = K_1 \quad (21)$$

$$(H^+) (CO_3^{2-}) / (HCO_3^-) = K_2 \quad (22)$$

$$(H^+) (OH^-) = K_W \quad (23)$$

onde,

K_1 e K_2 = primeira e segunda constantes de dissociação do sistema carbônico e iguais a $4,45 \times 10^{-7}$ e $4,69 \times 10^{-11}$ a $25^\circ C$, respectivamente.

K_W = constante de ionização da água = 10^{-14} a $25^\circ C$.

$|H_2CO_3^*|$ não se apresenta sob forma de atividade porque se constitui na soma de $|H_2CO_3| + |CO_2(aq)|$ e não se dissocia.

Aplicando-se a definição de atividade dada pela Eq. (7) nas Eqs. (21 a 23) mas permitindo que a atividade do íon

hidrogênio continue já que se trata de medição eletrométrica de pH, vem que:

$$(H^+) \left| \left| HCO_3^- \right| / \left| H_2CO_3^* \right| \right| = K_1 / f_{HCO_3^-} = K'_1 \quad (24)$$

$$(H^+) \left| \left| CO_3^{2-} \right| / \left| HCO_3^- \right| \right| = K_2 f_{HCO_3^-} / f_{CO_3^{2-}} = K'_2 \quad (25)$$

$$(H^+) \left| \left| OH^- \right| \right| = K_W / f_{OH^-} \quad (26)$$

onde,

K'_1 e K'_2 = primeira e segunda constantes de dissociação do sistema carbônico e que incorporam os efeitos de atividade.

Aplicando-se as Eqs. (14 a 16) nas Eqs. (24 a 26) acima, obtém-se:

$$(H^+) \left| \left| HCO_3^- \right|_T / \left| H_2CO_3^* \right| \right| = K'_1 \cdot \text{constante 1} = K''_{1a} \quad (27)$$

$$(H^+) \left| \left| CO_3^{2-} \right|_T / \left| HCO_3^- \right|_T \right| = K'_2 \cdot \text{constante 2} = K''_{2a} \quad (28)$$

$$(H^+) \left| \left| OH^- \right|_T \right| = K_W / f_{OH^-} \cdot \text{constante 3} \quad (29)$$

onde,

K''_{1a} e K''_{2a} = constantes de dissociação aparentes do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$.

Deve-se, entretanto, observar que, em se tratando de águas de alta salinidade existe o efeito do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) na medição de pH com eletrodo de ponte salina (ou solução saturada de KCl). Este residual é dado pela diferença entre os potenciais de junção líquida quando se utiliza meios iônicos diferentes. Em outras palavras, o sis

tema de eletrodo de vidro acoplado a eletrodo de referência quando em contato com a água de alta salinidade e alta força iônica produz um potencial de junção líquida diferente daquele que é obtido com a calibração deste sistema de eletrodos com soluções tampão. Este RPJL era, antes do método teórico e experimental desenvolvido por Cavalcanti & Loewenthal (1981) interpretado como um erro na medição de pH. Entretanto, este efeito pode ser incorporado nas medições de pH (que recebe o nome de pH operacional) como será mostrado a seguir.

Em águas de alta salinidade e alta força iônica, o pH operacional não é mais simplesmente relacionado a (H^+) . Portanto, a constante de dissociação deve incorporar este efeito; ou seja, para cada força iônica haverá algum valor de K''_{RPJL} que é função do meio iônico da amostra. Neste caso, deve-se empregar em lugar de (H^+) a atividade operacional do íon hidrogênio, $(H^+)_{op}$ e as Eqs. (27 a 29) são reescritas como:

$$(H^+)_{op} \left| HCO_3^- \right|_T / \left| H_2CO_3^* \right| = K_1'' \quad (30)$$

$$(H^+)_{op} \left| CO_3^{2-} \right|_T / \left| HCO_3^- \right| = K_2'' \quad (31)$$

$$(H^+)_{op} \left| OH^- \right|_T = K_W / f_{OH^-} \quad (32)$$

Tendo em vista que é necessário incluir o efeito do RPJL nas medições eletrométricas de pH com sistema de eletrodos com ponte salina (onde há migração de íons), é interessante que se considere a ligação do pH operacional com o pH real ou verdadeiro da solução, pH_r ; ou seja (Cavalcanti & Loewenthal, 1981):

$$pH_r = pH_{op} - p K_o \quad (33)$$

e onde o seu parâmetro de medição pK_o é definido de acordo com a seguinte equação (Cavalcanti, 1981):

$$pK_o = -\log K_o = \frac{\{E_j(x) - E_j(s)\} F}{RT \ln 10} \quad (33a)$$

onde,

$E_j(x)$ e $E_j(s)$ = potenciais de junção líquida associados às soluções teste e padrão, respectivamente

"x" e "s" indicam soluções teste e padrão, respectivamente

F = constante de Faraday = 96.500 Coulombs.equiv.⁻¹

R = constante dos gases = 8,3143 joules.g⁻¹.moles⁻¹

T = temperatura absoluta = 273,15 + t(°C) = °K

ou seja, a partir da Eq. (33), obtem-se:

$$(H^+)_{op} = (H^+)_{r} \cdot K_o = (H^+) \cdot K_o \quad (34)$$

Aplicando-se a definição de atividade no lado direito da Eq. (34) vem que:

$$(H^+)_{op} = f_{H^+} |H^+| \cdot K_o \quad (35)$$

ou seja,

$$(H^+)_{op} = f_{H_{op}^+} |H^+| \quad (36)$$

onde,

$$f_{H_{op}^+} = f_{H^+} \cdot K_o \quad (37)$$

Substituindo-se a Eq. (36 nas Eqs. (30 a 32) vem que:

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} | \text{H}^+ | | \text{HCO}_3^- |_{\text{T}} / | \text{H}_2\text{CO}_3^* | = K''_{1_{\text{op}}} \quad (38)$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} | \text{H}^+ | | \text{CO}_3^{2-} |_{\text{T}} / | \text{HCO}_3^- |_{\text{T}} = K''_{2_{\text{op}}} \quad (39)$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} | \text{H}^+ | | \text{OH}^- |_{\text{T}} = K_{\text{W}} / f_{\text{OH}^-} \cdot \text{constante } 3 \quad (40)$$

onde,

$K''_{1_{\text{op}}}$ e $K''_{2_{\text{op}}}$ = constantes de dissociação operacionais para o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{SD}$ e que incorporam além dos efeitos do RPJL, também aqueles decorrentes da formação de espécies livres e complexas.

A análise das equações de equilíbrio do sistema sob investigação; ou seja, $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$ mostra que existem cinco parâmetros desconhecidos (considerando-se que é possível a determinação das constantes de dissociação, ionização, constante 3 e o coeficiente de atividade de íon oxidrila). Estes parâmetros são as concentrações molares das espécies carbônicas totais e livres H_2CO_3^* , $\text{HCO}_3^-_{\text{T}}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{\text{T}}$ e aquelas de H^+ e OH^-_{T} da água.

A fim de se definir completamente o sistema, é mister que se determinem cinco equações. Três destas equações são dadas pelas equações de equilíbrio do sistema; ou seja, as Eqs. (38 a 40). As demais equações devem apresentar parâmetros mensuráveis e que sejam expressos em termos das espécies do sistema sob investigação.

Um destes parâmetros já foi aqui introduzido; ou seja, o pH operacional (pH medido ou observado no pH-metro),

cuja definição clássica é dada por (Liesching & Loewenthal, 1979; Cavalcanti & Loewenthal, 1981):

$$pH_{op} = -\log(H^+)_{op} = -\log f_{H_{op}} |H^+| \quad (41)$$

ou seja:

$$f_{H_{op}} |H^+| = 10^{-pH_{op}} \quad (42)$$

A última equação requerida para a definição do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$ é dada por uma expressão de balanço de massa neste sistema, a saber:

$$C_{Tc} = |H_2CO_3^*| + |HCO_3^-|_T + |CO_3^{2-}|_T \quad (43)$$

onde,

C_{Tc} = concentração total das espécies livres e complexas do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$, em moles.l⁻¹

Portanto, caso C_{Tc} e pH_{op} possam ser medidos, todos os demais parâmetros do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$ podem ser determinados. As espécies livres e complexas do sistema carbônico bem como o pH_{op} e C_{Tc} podem ser representados pictoricamente por meio de um diagrama com base naquele aperfeiçoado por Loewenthal & Marais (1976).

O diagrama pode ser denominado (Cavalcanti, 1981) de pH_{op} versus $-\log$ espécies ou seja, $pH_{op} \times pC_{Tc}$.

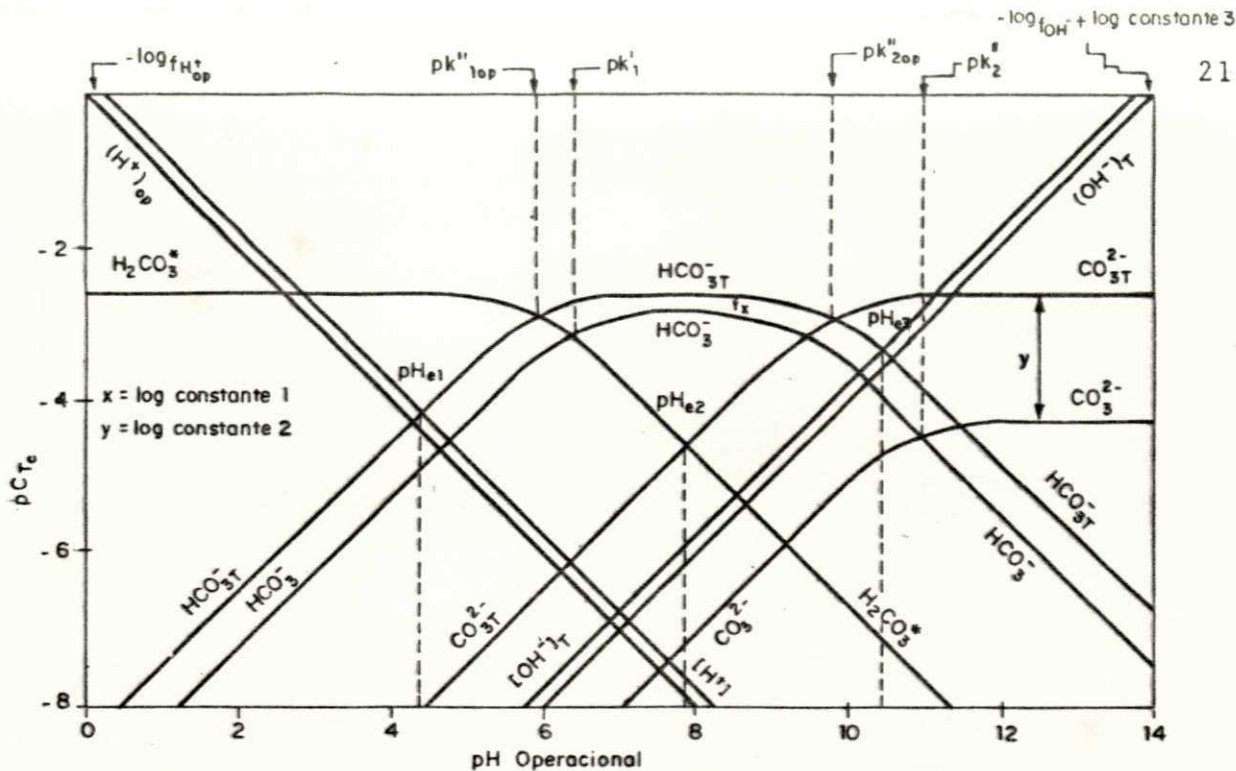


Fig. 1: Distribuição das Espécies Carbônicas Totais e Livres com o pH Operacional para o Sistema $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos (Águas de Alta Salinidade), onde $C_{Tc} = 10^{-2.6} M$, $pk''_{1op} = 5.9$, $pk''_{2op} = 9.8$, $pk'_1 = 6.4$ e $pk'_2 = 10.8$.

Entretanto, na prática, geralmente o valor de C_{Tc} é desconhecido. A razão disto é que para sua determinação há o inconveniente da utilização de um aparelho altamente sofisticado e bastante caro denominado de "Analisador de Carbono Inorgânico".

A fim de contornar tal dificuldade, torna-se necessária a definição de um parâmetro que além de ser facilmente mensurável seja também expresso em termos das espécies do sistema sob análise. Este é o caso dos parâmetros Alcalinidade, Acidez ou uma de suas formas. Geralmente é empregada a determinação da Alcalinidade Total ou simplesmente Alcalinidade. Isto se deve ao fato de que sua determinação conduz a erros menores que as demais formas de Alcalinidade e/ou de Acidez. Este parâmetro foi o escolhido para a realização deste trabalho. A determinação teórica da Alcalinidade para águas de alta salinidade e alta força iônica é mostrada no Capítulo seguinte deste trabalho.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA ALCALINIDADE E SUAS FORMAS PARA ÁGUAS DE ALTA SALINIDADE E ALTA FÔRÇA IONICA

2.1 - Considerações Gerais

Em termos práticos, a Alcalinidade é medida por meio de uma titulação onde um ácido forte mineral padronizado é adicionado à solução sob investigação até que o pH medido (pH operacional) se iguale ao(s) ponto(s) de equivalência do sistema sob estudo.

No caso particular da obtenção da Alcalinidade de uma água contendo o sistema carbônico, o ponto de equivalência de interesse é o de $H_2CO_3^*$ ou CO_2 (pH_{e1} na Fig. 1). Pode-se dizer que o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ é o pH estabelecido em uma solução cuja concentração é de C_T moles de CO_2 em 1 litro de água.

O sistema sob investigação, ou seja, $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos apresenta três pontos de equivalência correspondente às soluções equivalentes de $H_2CO_3^*$, HCO_3^- e CO_3^{2-} ; a saber, pH_{e1} , pH_{e2} e pH_{e3} , respectivamente (ver Fig. 1).

A Fig. 2 mostra a curva de titulação acidimétrica para o sistema sob investigação.

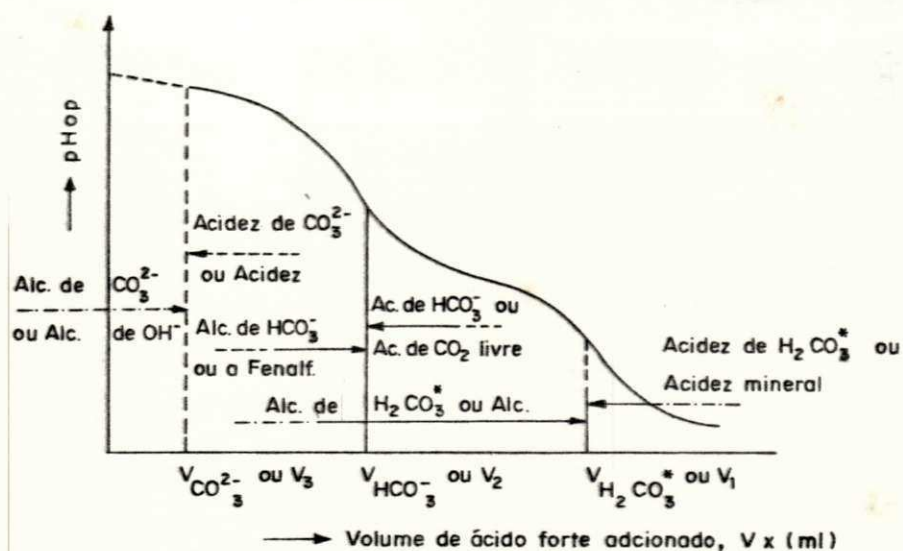


Fig. 2: A curva de titulação acidimétrica para o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$. (Baseado em Stumm e Morgan, 1970)

Quando se deseja determinar a Acidez de uma solução, é necessário que esta seja titulada com uma base forte padronizada de volta até o ponto de equivalência de interesse.

Na seção seguinte deste Capítulo é mostrada a determinação da Alcalinidade de águas de alta salinidade e de alta força iônica definidas pelo sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$.

2.2 - Equações de Alcalinidade (e Acidez) e Suas Formas para o Sistema $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos}$

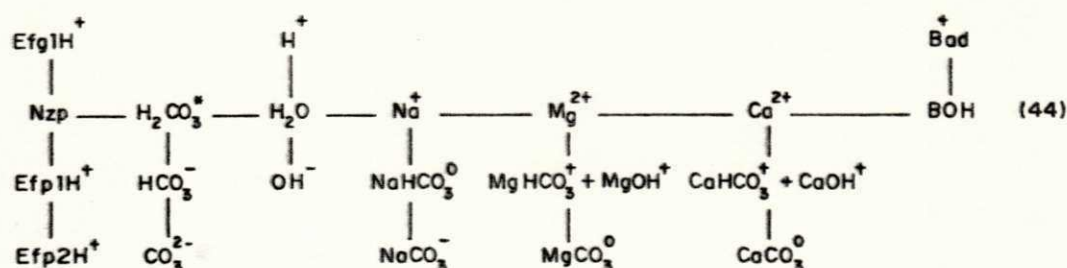
Com vistas à determinação de Alcalinidade Total ou Alcalinidade da água de alta salinidade, considera-se inicial

mente que: (i) o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} , é o pH operacional estabelecido pela adição de x moles de CO_2 em 1 litro de água (solução x molar equivalente de $H_2CO_3^*$) e (ii) esta água contém concentrações fixas de sódio, Na^+ , magnésio, Mg^{2+} e cálcio, Ca^{2+} .

Portanto, o pH operacional desta solução pH_{e1} , depende de C_{Tc} , da matriz iônica do sistema (com relação às espécies complexas formadas) e de pK''_{1op} (ou $-\log K''_{1op}$).

Para se definir este pH operacional utiliza-se uma equação desenvolvida por Loewenthal (1976) denominada de "equação de balanço de prótons". Nesta equação são considerados os níveis de prótons onde o nível de zero próton corresponde às espécies antes de sua variação em termos de protonação. Esta variação mostra que após a adição da água, as espécies podem ganhar ou perder prótons (o íon hidrogênio, H^+) de acordo com um certo esquema. A equação final, denominada de "balanço de próton", é obtida ao se igualar a soma das espécies que ganham H^+ com aquela das espécies que perdem H^+ .

O esquema abaixo é utilizado para a obtenção da equação de balanço de prótons do sistema $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos. Para tal finalidade, considere-se uma solução equivalente de $CO_2 + x$ moles $\cdot l^{-1}$ de uma base forte tal que BOH:



onde,

N_{zp} = nível de zero próton

Efg $1H^+$ = espécies formadas pelo ganho de $1H^+$

Efp $1H^+$ = espécies formadas pela perda de $1H^+$

Efp $2H^+$ = espécies formadas pela perda de $2H^+$

Igualando-se a soma das espécies que ganham hidrogênio com aquelas que perdem H^+ , obtêm-se a equação de balanço de prótons de sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD + BOH$; ou seja:

$$\begin{aligned} |H^+| + |B^+|_{ad} &= |HCO_3^-| + |OH^-| + |NaHCO_3^0| + |NaCO_3^-| + |MgHCO_3^+| + |MgOH^+| + \\ &2|MgCO_3^0| + |CaHCO_3^+| + |CaOH^+| + 2|CaCO_3^0| + 2|CO_3^{2-}| \end{aligned} \quad (45)$$

Com a finalidade de simplificar a equação acima, substituem-se as Eqs. (1 a 3) nela, logo:

$$|H^+| + |B^+|_{ad} = |HCO_3^-|_T + 2|CO_3^{2-}|_T + |OH^-|_T \quad (46)$$

ou ainda

$$|B^+|_{ad} = -|H^+| + |HCO_3^-|_T + 2|CO_3^{2-}|_T + |OH^-|_T \quad (47)$$

onde,

$|B^+|_{ad}$ = concentração molar da base forte adicionada à solução,
moles. l^{-1}

= Alcalinidade Total ou Alcalinidade de $H_2CO_3^*$ ou Alcali-
nidade da solução sob investigação.

Logo, para o sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$, a Alcalinidade é dada por:

$$|Alc| = -|H^+| + |HCO_3^-|_T + 2|CO_3^{2-}|_T + |OH^-|_T \quad (48)$$

A Alcalinidade pode ser medida ao se titular a solução sob investigação com um ácido forte mineral, por exemplo, o ácido clorídrico, HCl, de volta até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ ou pH_{e1} .

É mister observar que o pH de águas de alta salinidade e de alta força iônica tipo $H_2CO_3^* + H_2O + SD$ geralmente se encontra na faixa de $(3.0 \leq pH_{op} \leq 9.0)$.

Duas condições são observadas em relação ao pH operacional, pH_{op} , ou seja:

- (1) Se o pH_{op} é obtido acima de pH_{e1} a solução pode ser interpretada como uma mistura de $CO_2 + H_2O + Sais Dissolvidos (SD)$ e uma base forte, BOH. Desta forma, obtém-se a Eq. (48) acima.
- (2) Se o pH_{op} estiver abaixo de pH_{e1} , afirma-se que a solução foi preparada com uma mistura de $CO_2 + H_2O + Sais Dissolvidos$ e um ácido forte, HCl.

Neste caso, obtém-se uma Alcalinidade negativa que é denominada de Acidez de $H_2CO_3^*$ ou Acidez Mineral e cuja equação é a seguinte:

$$|AcH_2CO_3^*| = |H^+| - |HCO_3^-|_T - 2|CO_3^{2-}|_T - |OH^-|_T \quad (49)$$

Supondo-se agora que se tem uma solução equivalente $HCO_3^- + y \text{ moles.l}^{-1}$ de um ácido forte tal que HCl, então a equação de balanço de prótons resultante da elaboração de um esquema semelhante ao de (44) é dada por:

$$|H_2CO_3^*| + |H^+| = |CO_3^{2-}|_T + |OH^-|_T + |Cl^-|_{ad} \quad (50)$$

onde,

$|Cl^-|_{ad}$ = concentração de ácido forte mineral adicionado à solução sob investigação, moles.l⁻¹.

= Acidez de HCO_3^- ou Acidez de CO_2 (na prática).

Reescrevendo-se a Eq. (50) em termos de Acidez de HCO_3^- , vem que:

$$|AcHCO_3^-| = |Cl^-|_{ad} = |H^+| + |H_2CO_3^*| - |CO_3^{2-}|_T - |OH^-|_T \quad (51)$$

Portanto, se o pH operacional estiver abaixo do ponto de equivalência de HCO_3^- ou pH_{e2} , obtém-se a Acidez de HCO_3^- dada pela Eq. (51). Se o pH operacional estiver acima de pH_{e2} , a titulação é alcalimétrica e define a Alcalinidade de HCO_3^- (Alcalinidade à Fenolftaleína ou Acidez de HCO_3^- negativa); ou seja:

$$|Alc.HCO_3^-| = |B^+|_{ad} = -|H^+| - |H_2CO_3^*| + |CO_3^{2-}|_T + |OH^-| \quad (52)$$

Considere-se agora que são adicionadas C_{Tc} moles de CO_3^{2-} a 1 litro de água pura. Caso o pH operacional esteja abaixo de pH_{e3} (ponto de equivalência de CO_3^{2-}), obtém-se uma titulação acidimétrica que define a Acidez Total ou Acidez do sistema $H_2CO_3^* + H_2O + SD$; a saber:

$$|Ac CO_3^{2-}| = |Ac| = 2|H_2CO_3^*| + |HCO_3^-|_T + |H^+| - |OH^-|_T \quad (53)$$

Se o pH operacional estiver acima de pH_{e3} , trata-se de uma titulação alcalimétrica que resulta na definição da Alcalinidade de CO_3^{2-} (também chamada na prática de Alcalinidade Cáustica ou Acidez negativa); a saber:

$$|\text{Alc CO}_3^{2-}| = |\text{B}^+|_{\text{ad}} = |\text{OH}^-|_{\text{T}} - |\text{H}_2\text{CO}_3^*| - |\text{HCO}_3^-|_{\text{T}} - |\text{H}^+| \quad (54)$$

Considerando-se as equações acima, os vários parâmetros de balanço da massa são todos interligados; isto é, adicionando-se as Eqs. (48 a 53):

$$C_{\text{T}_c} = 1/2 \{ \text{Alcalinidade de H}_2\text{CO}_3^* + \text{Acidez de CO}_3^{2-} \} \quad (55)$$

Tendo em vista que a Alcalinidade é o parâmetro a ser medido, então o ponto final da titulação deve ser conhecido. Entretanto, os métodos convencionais geralmente empregados na prática incorrem em graves erros quando da obtenção deste pH. Em relação a este aspecto, a grande vantagem da titulação de Gran é que além de poder ser empregada em sistema de ácidos fracos mono e multipróticos de baixa força iônica e em águas de alta salinidade e alta força iônica ela também fornece, com grande precisão, o volume de ácido forte mineral adicionado até o ponto da equivalência de interesse sem que haja qualquer informação a priori deste ponto (ver Capítulo 4 deste trabalho).

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS MÉTODOS COLORIMÉTRICO E ELETROMÉTRICO COMUMENTE EMPREGADOS NA PRÁTICA

3.1 - Considerações Gerais Sobre Titulação

A titulação se constitui em um processo analítico no qual uma solução contendo concentração conhecida de uma substância (o padrão) é adicionada a outra solução contendo concentração desconhecida de um segundo material (a amostra ou solução teste) que irá reagir com o padrão.

O padrão é adicionado até que haja uma indicação de que a quantidade em reação com a amostra é equivalente à da substância de concentração desconhecida. Naturalmente, utilizam-se reações cuja estequiometria seja bem definida e cujas quantidades equivalentes sejam perfeitamente calculáveis e reproduzíveis.

Os tipos de reações químicas empregadas nas titulações dividem-se em três categorias: (i) reações ácido-base ou de neutralização; (ii) reações de oxidação-redução e (iii) reação de precipitação e de formação de complexos.

Neste trabalho, o objetivo principal se reporta às reações de neutralização. Estas aplicações envolvem a titulação de, por exemplo, uma base de quantidade desconhecida, em

pregando-se um ácido de quantidade (geralmente a concentração molar, em moles.l⁻¹) padronizada ou, inversamente, um ácido de concentração ignorada e uma solução-padrão de base.

A titulação exige uma característica especial que é a inespecificidade; ou seja, deve-se ter a absoluta certeza de que a única espécie ácida (ou básica) presente na solução é a inicial. Esta característica requer cuidados especiais e processos muitas vezes complicados de separação de componentes a fim de se tornarem quantitativos os resultados obtidos.

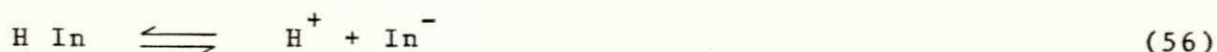
A determinação do ponto da titulação é um dos principais fatores da exatidão analítica. Sua verificação se faz com o auxílio de indicadores ou de processos físicos equivalentes.

3.2 - Método Convencional Colorimétrico

No Método Convencional Colorimétrico, utilizam-se indicadores que se constituem em substâncias químicas que mudam de cor no ponto exato de equivalência da reação entre o padrão e a solução sob investigação (a amostra). Se o ponto de viragem do indicador estiver afastado do ponto de equivalência da reação, introduzir-se-á um erro na titulação que será proporcional a este afastamento.

Os indicadores são, em geral, substâncias orgânicas de propriedades ácidas ou básicas fracas que mudam bruscamente de cor ou passam de uma forma incolor a uma colorida ou vice-versa, de forma reprodutível e numa faixa estreita de pH.

Estas mudanças de cor são atribuídas à passagem de forma de íon à da molécula; por exemplo:



onde,

H In = forma ácida; ou seja, o indicador ácido na sua forma não dissociada com sua coloração ácida.

In⁻ = forma básica; ou seja, indicador ácido na sua forma a niônica com sua coloração básica.

Os indicadores mais empregados na Titulação Colorimétrica são a fenolftaleína e o metil-orange.

A fenolftaleína age de acordo com a Eq. (56) onde a forma ácida não dissociada é incolor e a forma básica, o ânion, é vermelho-violáceo.

O metil-orange é uma base orgânica fraca, de cor amrela, que, pela combinação com um próton, adquire uma cor vermelha em sua forma ácida catiônica.

A determinação da Alcalinidade Total ou Alcalinidade se constitui em uma titulação de neutralização.

Portanto, no Método Colorimétrico, sua determinação requer a utilização de indicador que mude sua coloração numa determinada faixa de pH, próxima ao ponto de equivalência de H₂CO₃^{*} (no caso de soluções contendo o sistema carbônico).

3.3 - Método Convencional Eletrométrico

O Método Convencional Eletrométrico consiste na adição de volumes incrementais de um ácido mineral forte tal que HCl (ácido clorídrico) com concentração padronizada, a uma solução sob investigação.

Para cada adição deste ácido, obtêm-se um novo valor de pH. Com os valores de pH obtidos torna-se possível traçar a curva de pH versus volume de ácido adicionado. Esta curva é denominada Curva de Titulação, e pode ser vista na Fig. 3 abaixo. Ela serve para a determinação do ponto de equivalência de interesse por meio do ponto de inflexão da curva obtida.

É importante também, construir o gráfico da variação do pH em relação à variação do volume utilizado versus o volume de ácido adicionado, ou seja: $\Delta \text{pH}_{\text{op}} / \Delta V_x \times V_x$ (ver fig. 3). Construído este gráfico, verifica-se um ponto máximo que corresponde ao ponto de inflexão da curva de Titulação. Desta forma, obtêm-se então o ponto de equivalência da solução.

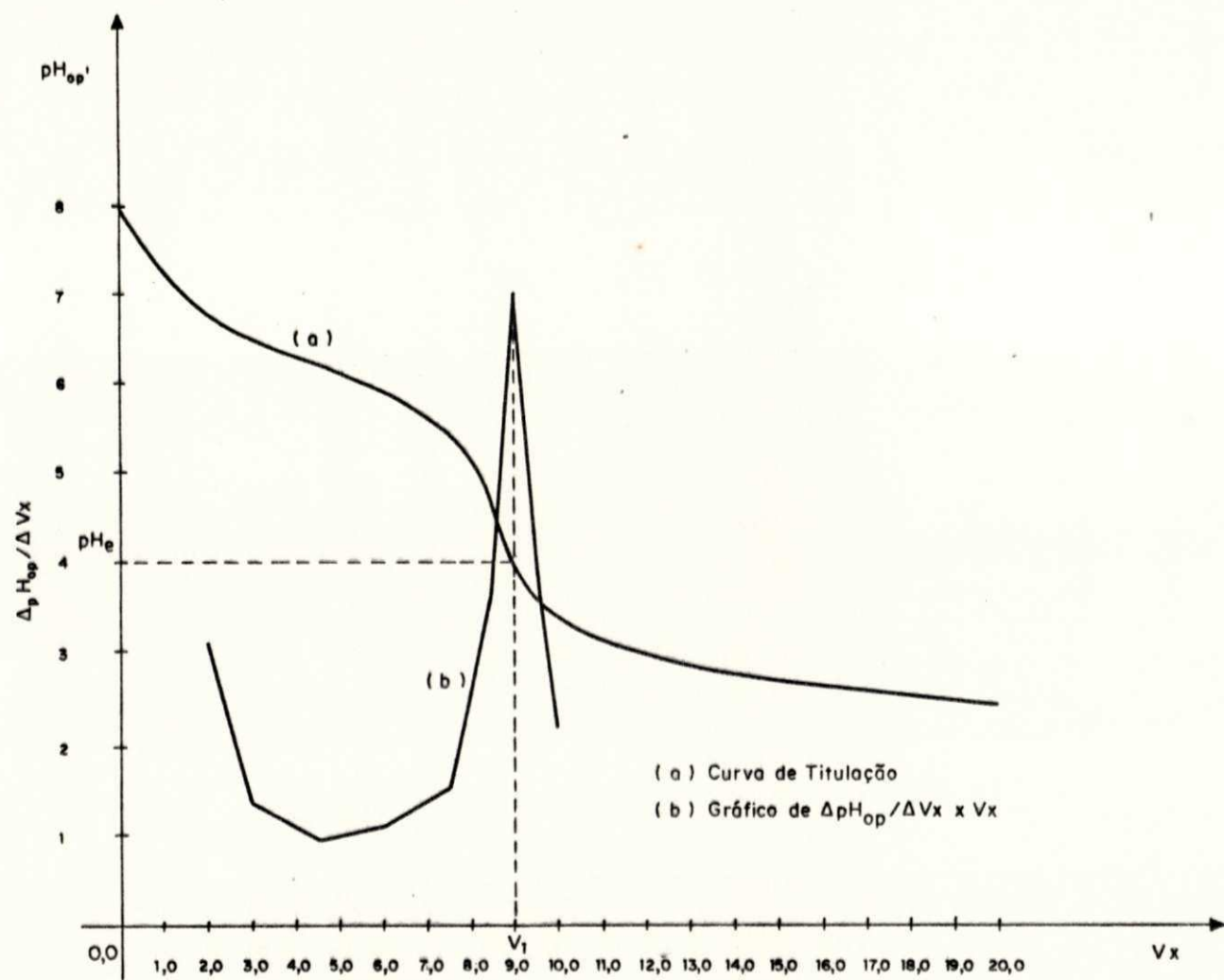


Fig. 3: Curva de Titulação com o respectivo gráfico de $\Delta pH_{op} / \Delta V_x \times V_x$

CAPÍTULO 4

DESCRIÇÃO TEÓRICA DA TITULAÇÃO DE GRAN PARA O SISTEMA $H_2CO_3^* + H_2O + SAIS DISSOLVIDOS$

4.1 - Generalidades

O Método de Gran, também denominado Titulação de Gran, se baseia essencialmente na utilização de funções matemáticas. Estas funções mostram uma relação linear entre o pH medido ou observado (ou pH operacional) e o volume de ácido forte adicionado no decorrer de uma titulação.

As funções matemáticas desenvolvidas por Gran são incriivelmente flexíveis pois podem ser aplicadas tanto para águas naturais de baixa força iônica (onde $I < 0,10$) como para águas de alta salinidade e de alta força iônica (ver trabalhos de Liesching & Loewenthal, 1979; Cavalcanti & Loewenthal, 1981; Cavalcanti, B.F. 1981; Guimarães & Cavalcanti, 1982; Lima & Cavalcanti, 1984 e Paiva & Cavalcanti, 1984).

Entretanto, qualquer que seja a solução sob investigação, uma condição deve ser satisfeita; a saber: a amostra deve se constituir em um meio constante na faixa de pH operacional da titulação; ou seja: $3 \leq pH_{op} \leq 9$.

A Titulação de Gran apresenta várias vantagens em re

lação às demais titulações; a saber:

(1) Permite que certas funções matemáticas que relacionam o pH com o volume de ácido forte adicionado, V_x , possam ser obtidas qualquer que seja a definição de pH, isto é:

(1.a) No caso de sistemas de ácidos fracos mono e multipróticos e de águas naturais contendo o sistema carbônico e de baixa força iônica, o pH é definido de acordo com a equação de Sørensen (1924); ou seja:

$$\text{pH} = -\log |H^+| \quad (57)$$

Neste caso, o pH medido é o pH real (pH_r) de solução sob investigação, isto é:

$$\text{pH} = \text{pH}_r \quad (58)$$

(1.b) No caso em particular de águas de alta salinidade e de alta força iônica ou em amostras de alta força iônica, geralmente se emprega a medição eletrométrica para a obtenção do pH. Portanto, este parâmetro se relaciona com a atividade do íon hidrogênio em lugar da concentração molar deste íon. Há também o caso do pH medido ou observado que é chamado de pH operacional e que também se relaciona com a atividade de H^+ . As equações para a definição destes parâmetros são dadas por:

$$\text{pH}_r = \text{pH} = -\log (H^+) = -\log f_{H^+} |H^+| \quad (59)$$

onde,

f_{H^+} = coeficiente de atividade do íon hidrogênio, H^+ ,
na escala molar:

$$pH_{op} = -\log (H^+)_{op} = -\log f_{H^+}_{op} |H^+| \quad (60)$$

onde,

$f_{H^+}_{op}$ = coeficiente de atividade operacional do íon
hidrogênio, H^+ , na escala molar.

- (2) Permite que se obtenha o volume do ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de interesse à investigação, sem que se saiba "a priori" o ponto final da titulação.
- (3) Conduz à determinação bastante precisa da Alcalinidade e de suas formas (e também da Acidez e suas formas), principalmente a Alcalinidade Total ou simplesmente Alcalinidade.
- (4) Resulta na determinação do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, $f_{H^+}_{op}$.
- (5) Pode-se obter a(s) constante(s) de dissociação do sistema analisado, não importando se este sistema é de baixa força iônica e se tem ou não pares iônicos ou complexos.
- (6) Permite a análise do efeito do fenômeno denominado da Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) ao se estimar o coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio.
- (7) Conduz à determinação das constantes aparentes de equilíbrio que incluem os efeitos de RPJL, a partir de curva de Titulação, $pH_{op} \times V_x$.

No caso particular desta tese, ou seja, a determinação da Alcalinidade Total ou simplesmente Alcalinidade de águas de alta salinidade e de alta força iônica a Função de Gran de interesse é a Primeira Função. Com vistas ao emprego desta função foi escolhido o sistema carbônico com sais dissolvidos definido por: $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O + \text{Sais Dissolvidos}$ já que as soluções teste empregadas (águas sintéticas) apresentavam sempre em sua composição uma certa quantidade de bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$.

4.2 - Desenvolvimento da Primeira Função de Gran, F_1

Tanto no caso de águas naturais de baixa ou de alta força iônica e de águas de alta salinidade (todas contendo o sistema carbônico), a Função de Gran obtida na faixa de pH $3 \leq pH_{op} \leq 4$ é denominada de Primeira Função de Gran, F_1 . A sua determinação permite a obtenção precisa dos parâmetros Alcalinidade e coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, $f_{H^+}_{op}$.

Entretanto, estas determinações só podem ser realizadas sob a condição de que a solução analisada se constitua em um meio iônico constante.

A formulação da equação da Primeira Função de Gran, F_1 , para águas de alta salinidade e de alta força iônica é feita como se segue (Cavalcanti & Loewenthal, 1981; Cavalcanti, B.F. 1981).

Para a água sintética de alta salinidade e de alta força iônica contendo o sistema carbônico a titulação acidimétrica

vai além do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} (ver Fig. 1 e 2).

O número de moles de Alcalinidade na amostra é dado por $V_o |Alc|_o$ e é igual ao número de moles de ácido forte requerido para se titular até pH_{e1} :

$$V_o |Alc|_o = V_1 \cdot C_a \quad (61)$$

isto é,

$$|Alc|_o = V_1 \cdot C_a / V_o \quad (62)$$

onde,

V_o = volume inicial da solução sob investigação, ml

V_1 = volume de ácido forte mineral, requerido até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} , ml.

C_a = concentração de ácido forte mineral padronizado, moles.l⁻¹

Em algum ponto "x" após a adição de V_x ml de ácido forte mineral, a Eq. (62) se torna:

$$\{V_o + V_x\} |Alc|_x = \{V_1 - V_x\} C_a \quad (63)$$

A obtenção da Primeira Função de Gran, F_1 , é feita na região de pH bem abaixo de pH_{e1} , ou seja, $(3,00 \leq pH_{op} \leq 4,00)$.

Com relação à Fig. 2, em algum ponto "x" na curva de titulação bem abaixo do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$ ou pH_{e1} obtém-se:

$$|Alc|_x = |HCO_3^-|_T + 2|CO_3^{2-}|_T + |OH^-|_T - |H^+|_x \quad (64)$$

A Eq. (64) é a de Alcalinidade Total do sistema de alta salinidade e de alta força iônica $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos (ver Capítulo 2). Neste ponto "x" qualquer além de pH_{e1} , a soma das concentrações molares das espécies totais (que dá a soma daquelas espécies livres e complexas) HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- é desprezível em relação à concentração molar de H^+ .

Portanto, pode-se dizer que a Alcalinidade é dada por:

$$|Alc|_x = -|H^+|_x \quad (65)$$

Igualando-se as Eqs. (63 e 65), obtêm-se:

$$|H^+| \{V_o + V_x\} = \{V_x - V_l\} C_a \quad (66)$$

Para águas de alta salinidade e alta força iônica os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida (RPJL) devem ser considerados e o pH medido ou pH operacional é aquele lido no pH-metro.

A partir da definição de pH operacional dada pela Eq. (60), vem que:

$$f_{H_{Op}^+} |H^+| = 10^{-pH_{Op}} \quad (67)$$

Multiplicando-se ambos os lados da Eq. (66) por $f_{H_{Op}^+}$, obtêm-se:

$$f_{H_{Op}^+} |H^+| \{V_o + V_x\} = \{V_x - V_l\} f_{H_{Op}^+} \cdot C_a \quad (68)$$

Aplicando-se a Eq. (67) na Eq. (68) acima:

$$10^{-pH_{Op}} \{V_o + V_x\} = \{V_x - V_l\} f_{H_{Op}^+} C_a = F_l \quad (69)$$

onde,

F_1 = primeira função de Gran

Na região de pH abaixo de pH_{e1} , F_1 é determinada a partir do lado esquerdo da Eq. (69) ou seja:

$$F_1 = \{V_o + V_x\} \cdot 10^{-pH_{op}} \quad (70)$$

O traçado de F_1 versus V_x resulta em uma linha reta (Ver Fig. 4) cuja declividade é dada por:

$$D_1 = f_{H_{op}^+} \cdot C_a \quad (71)$$

ou seja esta equação permite a obtenção do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, H^+ .

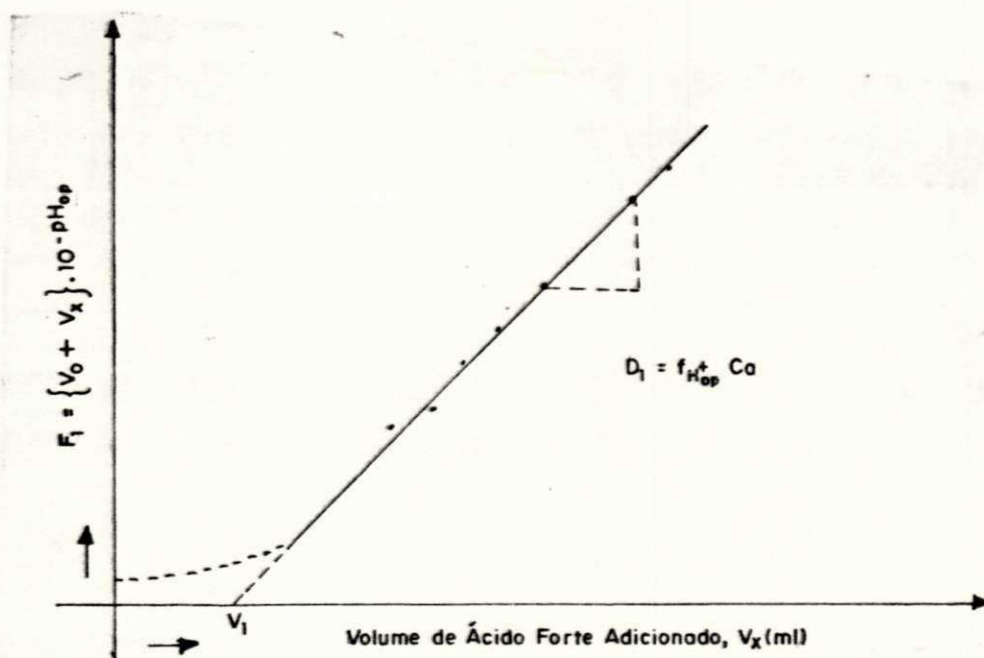


Fig. 4 "Primeira Função de Gran versus V_x "

Estimando-se o coeficiente de atividade real ou verdadeiro do íon H^+ , pode-se determinar os efeitos do Residual do Potencial de Junção Líquida por meio da Eq. (32).

O lado direito da Eq. (69) resulta em:

$$F_1 = \{V_x - V_1\} f_{H_{Op}^+} C_a \quad (72)$$

A extrapolação da declividade para $F_1 = 0$; isto é, em se considerando o lado direito da Eq. (69), conduz a

$$V_x = V_1$$

Portanto, o volume de ácido adicionado é igual ao volume deste mesmo ácido adicionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} .

Desta forma, o ponto de equivalência pode ser lido a partir do traçado feito. Entretanto, o pH no qual isto ocorre não pode ser dado.

A determinação da Alcalinidade experimental é dada pela aplicação da seguinte equação:

$$|Alc|_{exp.G} = V_1 \cdot C_a / V_o \quad (73)$$

onde,

$$|Alc|_{exp.G} = \text{Alcalinidade experimental via titulação de Gran.}$$

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE EXPERIMENTAL DO SISTEMA $H_2CO_3^* + H_2O + SAIS DISSOLVIDOS$

5.1 - Generalidades

Para a aplicação dos três métodos de determinação da Alcalinidade Total, ou seja, as Titulações Convencionais Colométrica e Eletrométrica e a Titulação de Gran, foram preparadas quatro (04) soluções sintéticas de águas de alta salinidade e alta força iônica, sob forma geral de $H_2CO_3^* + H_2O + Sais$ Dissolvidos.

A temperatura das investigações realizadas nestas águas foi mantida constante à 25°C.

A força iônica foi variada; ou seja, as concentrações dos sais dissolvidos empregados obedeceram a determinadas faixas de aplicação.

A caracterização das águas de alta salinidade e alta força iônica empregadas e suas respectivas faixas de concentração é a seguinte:

- (i) Amostra Tipo "A": $NaHCO_3 + H_2O + NaCl$, ou seja, uma solução de $2,33 \times 10^{-3} M$ (0,196 g/l) de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e concentrações na faixa de 0,1 a 2,0 M do clo

reto uni-univalente NaCl.

- (ii) Amostra Tipo "B": $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$; ou seja, uma solução de $2,33 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,196 g/l) de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e concentrações na faixa de 0,1 a 2,0M do cloreto uni-univalente KCl.
- (iii) Amostra Tipo "C": $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$; ou seja, uma solução de $2,33 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,196 g/l) de NaHCO_3 e concentrações na faixa de 0,05 a 1,00 M do cloreto alcalino-terroso CaCl_2 .
- (iv) Amostra Tipo "D": $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$; ou seja, uma solução de $2,33 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,196 g/l) de NaHCO_3 e concentrações na faixa de 0,05 a 1,00 M do cloreto alcalino-terroso MgCl_2 .

Todas as amostras foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada. Nas titulações foi utilizado o Ácido Clorídrico, HCl, com concentração aproximada de $0,10 \text{ moles.l}^{-1}$. Desta forma, o sistema genérico de águas de alta salinidade e alta força iônica durante as titulações pode ser representado por $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Sais Dissolvidos} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ (onde tr indica traços).

É necessário observar que não foi computada na determinação final da Alcalinidade de cada solução investigada a Alcalinidade da água destilada. A razão é que o valor obtido nas primeiras experiências foi insignificante e, portanto, não influencia o valor total da Alcalinidade para águas de alta salinidade e alta força iônica.

5.2 - Metodologia Experimental para o Método Convencional Colorimétrico

Os equipamentos utilizados no Método Convencional Colorimétrico podem ser vistos na Fig. 5. Estes equipamentos estão assim descritos:

- 1) Um becker de 250 ml contendo a amostra a ser titulada.
- 2) Um agitador magnético, marca FANEM, MODELO 258 com barra de magneto revestida de teflon.
- 3) Uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de água, que serve de banho-maria para manter a temperatura do meio constante, ou seja, à 25°C.
- 4) Uma bureta de pistão automática, do tipo Methrom-Herisau, Modelo Multi-Dosimat E 415 contendo uma precisão de $\pm 0,01$ ml.
- 5) Um potenciômetro digital Marca CORNING pH/TEMP., METER 125/2, com precisão de $\pm 0,01$ unidades de pH.
- 6) Um termostato para manter a temperatura do meio (banho-maria) constante, ou seja, à 25°C.
- 7) Um termômetro.

Quanto ao procedimento experimental foi seguido o exposto no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, secção 403, 4a, que pode ser assim resumido:

- Coloca-se uma alíquota de amostra (100 ml) em um becker de 250 ml.
- Adicionam-se 2 gotas do indicador metil-orange e agita-se a solução.
- Titula-se a mistura (solução) com ácido clorídrico a 0,1 molar, até a mudança de coloração do indicador.
- Anota-se o volume gasto na titulação.
- Calcula-se a Alcalinidade Total por meio da seguinte equação:

$$|\text{Alc}|_{\text{Exp}, C} = \frac{V_1 \times C_a}{V_o} \quad (74)$$

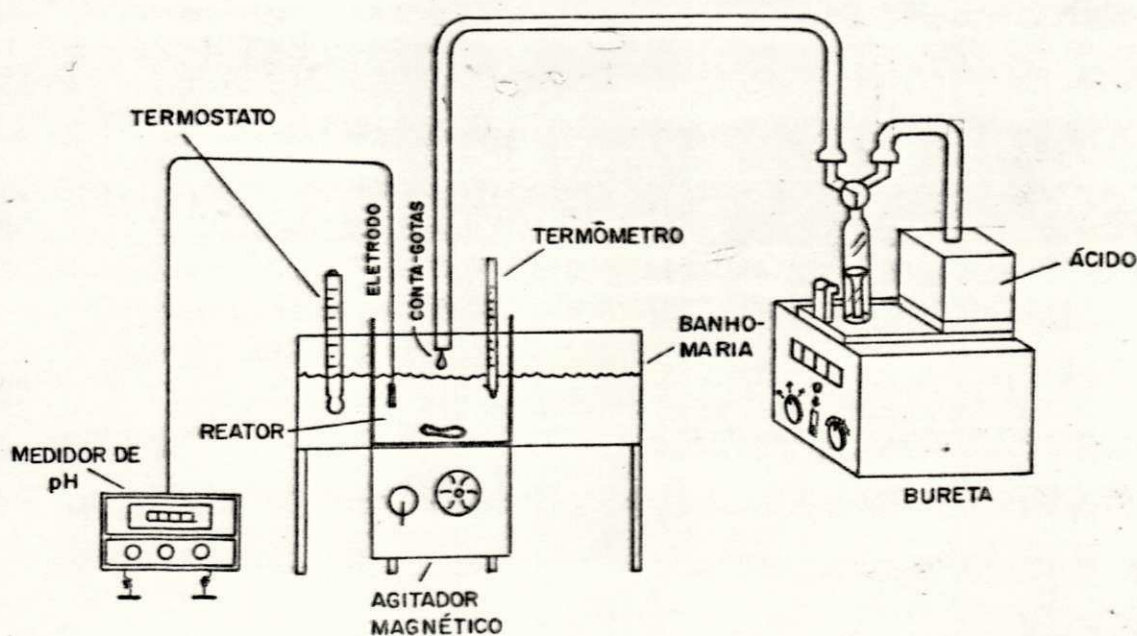


Fig. 5: "Equipamentos utilizados na aplicação do Método Convencional Colorimétrico"

5.3 - Metodologia Experimental para o Método Convencional Eletrométrico

Os equipamentos utilizados no Método Convencional Eletrométrico estão representados na Fig. 6 e a descrição destes equipamentos é a seguinte:

- 1) Um reator cilíndrico de acrílico, de volume conhecido (500 ml), com tampa possuindo vários orifícios de diâmetros diferentes, nos quais foram inseridos os seguintes instrumentos:
 - . O eletrodo combinado do potenciômetro
 - . Um termômetro
 - . O capilar do dosador automático.
- 2) Um potenciômetro digital, marca CORNING pH/TEMP. METER 125/2, com precisão de $\pm 0,01$ unidades de pH.
- 3) Uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de água, servindo como banho-maria para manter a temperatura do meio constante, ou seja, à 25°C.
- 4) Uma bureta de pistão automática do tipo Metrom-Herisau, Modelo Multi-Dosimat E 415, com precisão de $\pm 0,01$ ml.
- 5) Um termostato e um termômetro, para manter a temperatura do meio constante, ou seja, à 25°C.
- 6) Um agitador magnético Marca FANEM, Modelo 258 com uma barra de magneto revestida de teflon que ser

ve para homogeneizar a solução contida no reator.

A metodologia experimental encontra-se descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ou seja:

- Adicionam-se 400 ml da amostra no reator.
- Coloca-se a barra de magneto no interior do reator.
- Calibra-se o potenciômetro com as soluções - tampão de pH 4,00 e 7,00, respectivamente.
- Fecha-se o reator com a tampa já adaptada, com o eletrodo do potenciômetro e o termômetro.
- Ligam-se todos os equipamentos.
- Lê-se o pH inicial depois de estabilizado.
- Adicionam-se volumes de 0,5 ml de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 molar e anota-se o valor do pH quando o seu valor se estabiliza. Esta adição é continua da até que o pH alcance um valor próximo de 2,00.

Com os dados obtidos, traça-se uma curva de titulação para se obter o ponto de equivalência.

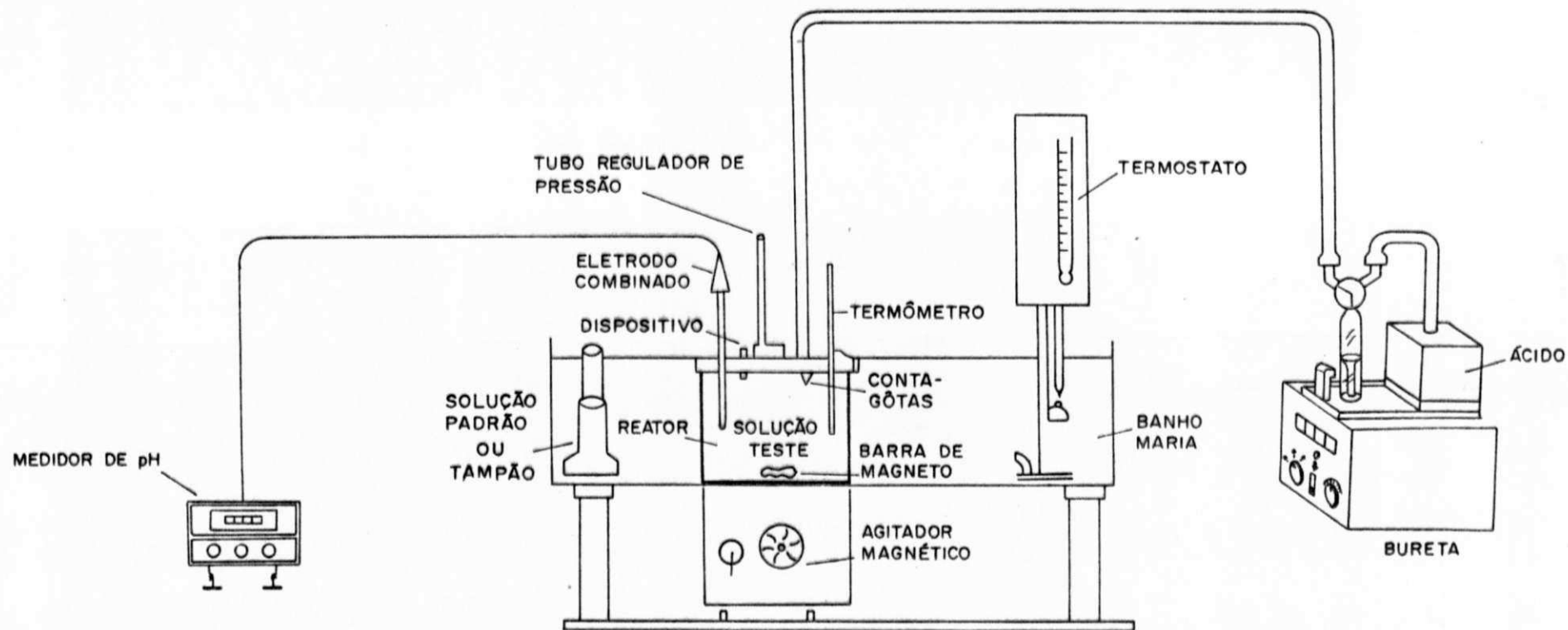


Fig. 6: "Equipamentos utilizados para a Determinação dos Métodos Eletrométrico e de Gran".

5.4 - Metodologia Experimental da Titulação de Gran

Os equipamentos que foram usados na Titulação de Gran estão esquematizados na Fig 6.

Estes equipamentos são:

- 1) Um reator de acrílico de volume conhecido (500 ml), de forma cilíndrica possuindo uma tampa provida de diversas aberturas para inserir: (a) um tubo fino e comprido que apresenta três funções:
 - (i) a de fornecer um meio de remover as bolhas de ar presentes no reator antes do início da titulação;
 - (ii) a de manter a pressão constante dentro do reator; e
 - (iii) a de diminuir a possibilidade de trocas de CO_2 entre a solução e a atmosfera, o que iria resultar em erro na interpretação do pH.

A tampa do reator apresenta ainda 04 aberturas que podem ser seladas (geralmente com massa de modelar) e por onde são inseridos o sistema de eletrodo, ou seja, o eletrodo combinado, um conta-gotas para adicionar o ácido, um dispositivo para manter um nível líquido constante no tubo regulador de pressão e um termômetro.

- 2) Um medidor de pH (potenciômetro) digital, Marca CORNING pH/TEMP METER 125/2 e que forneceu uma leitura com duas casas decimais. A precisão adota

da foi em torno de $\pm 0,01$ unidades de pH. O ele
trodo combinado possuía uma ponte salina; ou se
ja, uma solução saturada de cloreto de potássio
(KCl).

- 3) Uma bureta automática (tipo pistão - de marca Me
throm-Herisau, Modelo Multi-Dosimat E 415) com
precisão de $\pm 0,01$ ml. Na extremidade do tubo de
plástico desta bureta foi colocado um conta-gotas
cuja extremidade é ligeiramente curva a fim de e
uitar a difusão de água durante a titulação.
- 4) Um agitador magnético, Marca FANEM, Modelo 258 pa
ra acionar uma barra de magneto revestida de te
flon e inserida no reator.
- 5) Uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de
água que serve para manter a solução dentro do re
ator a uma temperatura constante com a ajuda de
um termostato

A metodologia experimental para a Titulação de Gran
é aquela descrita por Cavalcanti & Loewenthal (1981); ou seja,
um certo volume inicial da solução sob investigação é colocado
lentamente no reator a fim de evitar a formação de bolhas de
ar. Após isto, o reator é submerso no banho-maria, cuja tempe
ratura é controlada por um termostato. Utiliza-se um termôme
tro para se realizar o monitoramento da temperatura. Na titula
ção da água de alta salinidade sintética e de alta força iôni
ca foi utilizado o ácido forte mineral HCl (ácido clorídrico)
de concentração conhecida e padronizada (em torno de 0,1 mo

les.l⁻¹).

O eletrodo combinado utilizado apresentava uma ponte salina; ou seja, uma solução saturada de cloreto de potássio (KCl). Este sistema foi calibrado com soluções-tampão; ou seja de pH 4,00 e de pH 7,00.

Após a calibração dos eletrodos, iniciava-se a adição de HCl (0,5 ml) através do dosador automático. Para cada volume incremental de ácido adicionado, anotava-se o valor de pH observado ou operacional correspondente. Após cada adição de HCl, a solução era agitada por um período de 20 minutos, tempo suficiente para que a solução fosse homogeneizada através da agitação. Após a adição de HCl, geralmente se esperava que o pH da solução baixasse para um valor de cerca de 2,00 (as vezes até menor) de forma que permanecesse abaixo do ponto de equivalência de H₂CO₃^{*} ou pHe₁.

Quanto ao tempo necessário para a estabilização do pH, em se tratando de água de alta salinidade e alta força iônica, geralmente se esperava cerca de 20 minutos a fim de se anotar o valor de pH lido no pH-metro.

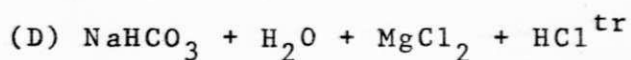
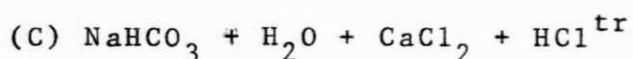
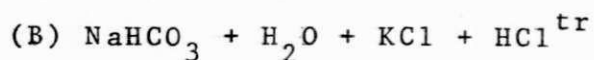
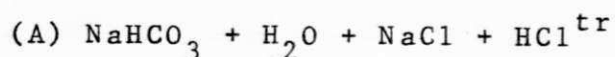
Depois de cada adição de ácido, girava-se o dispositivo da tampa do reator a fim de manter um nível líquido constante no tubo regulador de pressão. Desta forma, o sistema conseguiu acomodar mudanças de volume e ainda permanecer isolado da atmosfera.

CAPÍTULO 6

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

6.1 - Generalidades

Como já foi descrito anteriormente, os sistemas titulados com o ácido clorídrico, HCl, foram os seguintes:



As águas tipos A, C e D formaram pares iônicos ou complexos cuja teoria foi exposta no Capítulo 1. Entretanto, a amostra tipo "B" não forma pares iônicos com as espécies do sistema carbônico e água. Ela foi incluída neste trabalho a título de investigação para compor o número de cloretos uni-univalentes presentes em águas de alta salinidade.

Neste trabalho, para cada tipo de amostra de água investigada, foram realizadas três (03) experiências, perfazendo um total de quinze (15) experiências para cada sistema.

Estes resultados são mostrados a seguir.

6.2 - Resultados das Titulações Empregadas para a Determinação da Alcalinidade

Os dados experimentais iniciais para os Métodos Convencionais Colorimétrico e Eletrométrico e Titulação de Gran estão indicados nos Anexos I, II e III, respectivamente. Estes resultados foram empregados para a determinação da Alcalinidade Total segundo cada método utilizado.

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram estes resultados a 25°C para os seguintes sistemas: (A) $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$; (B) $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$; (C) $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ e (D) $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$, respectivamente.

É interessante observar que nestas tabelas foram incluídos os valores teóricos da Alcalinidade destas águas. Estes valores foram obtidos a partir da seguinte equação:

$$|\text{Alc}|_{\text{Te}} = |\text{HCO}_3^-|$$

Não foi possível, na prática, incluir os efeitos dos pares iônicos decorrentes da associação dos cations Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} com o ânion bicarbonado. Da mesma forma não foi computado a influência dos pares iônicos decorrentes da associação dos cations supracitados com o íon oxidrila da água. Isto se justifica principalmente, devido a dificuldade de medir termodinamicamente as constantes de equilíbrio dos pares iônicos.

Desta forma, este valor de Alcalinidade teórica é similar aquele de águas naturais de baixa força iônica. Como todos os tipos de águas de alta salinidade e alta força iônica

apresentam a mesma concentração de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , suas Alcalinidades teóricas são iguais.

Nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 são listadas dezoito (18) colunas cuja descrição é a seguinte:

Coluna Inicial: Força iônica. (Ver introdução).

Coluna (a): Concentração da solução sob investigação, em moles/litro ou M;

Colunas (b), (h) e (m): Concentração do ácido forte mineral HCl, utilizado nas titulações, em moles/l ou M;

Colunas (c) e (d): Alcalinidade Teórica obtida segundo a aplicação da Eq. (48), em moles/l ou M e ppm de CaCO_3 , respectivamente;

Coluna (e): pH operacional do ponto de equivalência, de H_2CO_3^* determinado a partir da identificação à olho nũ do ponto de viragem do indicador empregado no Método Convencional Colorimétrico;

Colunas (f) e (g): Alcalinidade Total decorrente da aplicação do método Convencional Colorimétrico em M e ppm de CaCO_3 , respectivamente;

Coluna (i): pH operacional correspondente ao ponto de equivalência de H_2CO_3^* , determinado a partir do traçado da curva de titulação (ponto de inflexão da curva) do Método Convencional Eletrométrico;

Coluna (j): Volume de ácido forte mineral, HCl, adi

cionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, obtido a partir do valor de pH_{e1} que se lhe corresponde na curva de titulação do Método Convencional Eletrométrico;

Colunas (k) e (l): Alcalinidade Total decorrente da utilização do Método Convencional Eletrométrico, em M e ppm de $CaCO_3$, respectivamente;

Coluna (n): Volume de ácido forte adicionado até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} segundo a aplicação da Titulação de Gran, em ml;

Coluna (o): Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio (H^+) obtido pela Titulação de Gran;

Colunas (p) e (q): Alcalinidade Total decorrente da Titulação de Gran, em M e ppm de $CaCO_3$, respectivamente.

É mister que alguns comentários sobre a determinação da Alcalinidade Total segundo o Método Convencional Eletrométrico e Titulação de Gran sejam aqui expostos; ou seja:

1) Método Convencional Eletrométrico

A determinação do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} foi feita a partir do traçado da curva de titulação e da identificação do ponto de inflexão desta curva. Para tal finalidade, foi traçado o gráfico da variação do pH operacional, em relação aquela do volume (pH_{op} / V_x) versus o volume, V_x , de ácido forte mineral (ácido clorídrico de concentração conhecida e padronizada) adicionado à solução sob investigação.

Neste gráfico, o ponto de inflexão da curva é dado pelo pico do gráfico de $(\text{pH}_{\text{op}} / V_x) \times V_x$, isto é, do ponto onde se observa um máximo. Como se pode notar na Fig. 3, a identificação de pH_{e1} implica naquela de V_1 . A partir deste valor, determina-se a Alcalinidade segundo a equação

$$|\text{Alc}|_E = V_1 \cdot C_a / V_o \quad (75)$$

Os parâmetros da Eq. (75) já foram definidos anteriormente.

2) Titulação de Gran

No caso particular da Titulação de Gran foram determinados:

- a) O coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, $f_{\text{H}^+_{\text{op}}}$. A vantagem desta determinação é que este coeficiente se relaciona diretamente com o pH operacional (ver Eq. 36) e inclui o parâmetro K_o que incorpora os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL (ver Eq. 37).
- b) O volume de ácido forte mineral, V_1 , requerido até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* , pH_{e1} , sem que se saiba "a priori" este valor.

A obtenção precisa deste volume é feita a partir do lado esquerdo da equação que define a Primeira Função de Gran, F_1 , a saber:

$$F_1 = \{V_o + V_x\} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} \quad (76)$$

onde,

V_x = volume incremental de ácido forte adicionado
à solução teste, em ml

V_o = volume inicial (volume da amostra sob inves-
tigação), em ml.

O traçado da função F_1 versus V_x conduz a uma re-
ta (mostrada na Fig. 4 do Capítulo 4 deste traba-
lho), cuja declividade é definida pela seguinte
equação:

$$D_1 = f_{H^+_{op}} \cdot Ca \quad (77)$$

A extrapolação da declividade para $F_1 = 0$, resul-
ta em $V_x = V_1$.

A partir da obtenção precisa de V_1 , aplica-se a
Eq. (73) que, neste caso recebe o nome de Alkali-
nidade Total experimental via Titulação de Gran.

Na seção seguinte são apresentadas as tabelas 5 e 6
de comparação entre os resultados de Alcalinidade obtidos com
as Titulações empregadas para as quatro (04) tipos de águas de
alta salinidade e alta força iônica e aquela da Alcalinidade
Teórica. Estas tabelas se fazem necessárias para a discussão
dos resultados obtidos e conclusão desta pesquisa.

TABELA 1 - Resultados da Determinação da Alcalinidade Total em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Representadas pelo Sistema $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ Segundo os Métodos Colorimétrico, Eletrométrico e Titulação de Gran a 25°C

MÉTODOS																	
I ^{1/2}	Cs	Ca	Alc. Teórica ou Alc. T _e		Colorimétrico			Eletrométrico					Titulação de Gran				
			x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃	pH _{e1}	Alc. C		Ca	pHe1	V ₁	Alc. E		Ca	V ₁	f _{H⁺} _{op}	Alc. G	
						x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,78	2,18	109,0	0,090	4,00	9,00	2,02	101,0	0,090	8,81	1,148	1,98	99,0
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,86	2,12	106,0	0,090	4,00	9,00	2,02	101,0	0,090	8,81	1,150	1,98	99,0
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,82	2,12	106,0	0,090	4,00	9,00	2,02	101,0	0,090	8,79	1,250	1,97	98,5
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	3,84	2,02	101,0	0,090	4,22	9,00	2,02	101,0	0,090	8,70	0,805	1,95	97,5
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	3,81	2,03	101,5	0,090	4,38	9,00	2,02	101,0	0,090	8,66	1,160	1,94	97,0
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	3,83	2,04	102,0	0,090	4,30	9,00	2,02	101,0	0,090	8,66	1,164	1,94	97,0
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	3,83	2,09	104,5	0,090	4,23	9,00	2,02	101,0	0,090	8,84	1,396	1,99	99,5
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	3,81	2,10	105,0	0,090	4,32	9,00	2,02	101,0	0,090	8,98	1,304	2,02	101,0
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	3,78	2,14	107,0	0,090	4,28	9,00	2,02	101,0	0,090	8,72	1,266	1,96	98,0
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	3,81	1,99	99,5	0,090	4,32	9,00	2,02	101,0	0,090	7,93	1,329	1,78	89,0
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	3,83	1,96	98,0	0,090	4,25	9,00	2,02	101,0	0,090	7,86	1,181	1,77	88,0
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	3,85	1,95	97,5	0,090	4,28	9,00	2,02	101,0	0,090	8,93	1,564	2,01	100,5
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	3,89	2,04	102,0	0,090	4,56	9,00	2,02	101,0	0,090	9,13	2,976	2,05	102,5
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	3,88	2,05	102,5	0,090	4,05	9,50	2,14	107,0	0,090	9,12	2,893	2,05	102,5
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	3,91	2,07	103,5	0,090	4,31	9,00	2,02	101,0	0,090	9,09	2,820	2,04	102,0
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q
Valor Médio	-	0,090	2,33	116,5	3,83	2,06	103,0	0,090	4,23	9,03	2,03	101,4	0,090	8,73	1,567	1,96	98,0

TABELA 2 - Resultados da Determinação da Alcalinidade Total em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Representadas pelo Sistema $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{HCl}^{\text{tr}}$ Segundo os Métodos Colorimétrico, Eletrométrico e Titulação de Gran a 25°C

MÉTODOS																	
I ^{1/2}	Cs	Ca	Alc. Teórica ou Alc. T _g		Colorimétrico			Eletrométrico					Titulação de Gran				
			x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃	pH _{el}	Alc. C		Ca	pH _{el}	V ₁	Alc. E		Ca	V ₁	f _{H⁺op}	Alc. G	
						x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,93	2,16	108,0	0,090	4,12	9,00	2,02	101,0	0,090	8,63	1,131	1,94	97,0
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,94	2,14	107,0	0,090	4,18	9,00	2,02	101,0	0,090	8,72	1,063	1,96	98,0
0,316	0,10	0,090	2,33	116,5	3,92	2,15	107,5	0,090	4,15	9,00	2,02	101,0	0,090	8,64	1,157	1,94	97,0
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	4,00	2,14	107,0	0,090	3,64	9,00	2,02	101,0	0,090	8,66	1,107	1,95	97,5
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	3,98	2,12	106,0	0,090	3,63	9,00	2,02	101,0	0,090	8,65	0,962	1,94	97,0
0,447	0,20	0,090	2,33	116,5	3,90	2,09	104,5	0,090	3,64	9,00	2,02	101,0	0,090	8,63	1,053	1,94	97,0
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	4,02	2,09	104,5	0,090	3,95	9,00	2,02	101,0	0,090	8,77	0,870	1,97	98,5
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	3,93	2,05	102,5	0,090	3,95	9,00	2,02	101,0	0,090	8,69	1,292	1,95	97,5
0,707	0,50	0,090	2,33	116,5	3,88	2,06	103,0	0,090	3,95	9,00	2,02	101,0	0,090	8,61	1,356	1,94	97,0
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	4,06	2,03	101,5	0,090	4,17	9,00	2,02	101,0	0,090	8,70	1,219	1,95	97,5
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	4,03	2,03	101,5	0,090	4,16	9,00	2,02	101,0	0,090	8,79	1,229	1,98	99,0
1,000	1,00	0,090	2,33	116,5	4,02	2,03	101,5	0,090	4,17	9,00	2,02	101,0	0,090	8,61	1,342	1,94	97,0
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	4,02	2,02	101,0	0,090	4,48	9,00	2,02	101,0	0,090	8,71	1,880	1,96	98,0
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	3,96	2,01	100,5	0,090	4,25	9,00	2,02	101,0	0,090	8,70	1,849	1,95	97,5
1,414	2,00	0,090	2,33	116,5	3,95	2,01	100,5	0,090	4,36	9,00	2,02	101,0	0,090	8,71	2,321	1,96	98,0
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q
Valor Médio	--	0,090	2,33	116,5	3,97	2,07	103,5	0,090	4,05	9,00	2,02	101,0	0,090	8,68	1,322	1,95	97,5

TABELA 3 - Resultados da Determinação da Alcalinidade Total em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Representadas pelo Sistema $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{HCl}^{\text{tr}}$ Segundo os Métodos Colorimétrico, Eletrométrico e Titulação de Gran a 25°C

MÉTODOS																	
I ^{1/2}	Cs	Ca	Alc. Teórica ou Alc. T _e		Colorimétrico			Eletrométrico					Titulação de Gran				
			x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃	pH _{el}	Alc. C		Ca	pH _{e1}	V ₁	Alc. E		Ca	V ₁	f _{H⁺op}	Alc. G	
						x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,45	1,91	95,5	0,090	4,13	9,00	2,02	101,0	0,091	8,22	0,920	1,87	93,5
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,30	1,92	96,0	0,090	4,15	9,00	2,02	101,0	0,091	8,17	0,937	1,86	93,0
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,35	1,93	96,0	0,090	4,14	9,00	2,02	101,0	0,091	8,12	0,954	1,85	92,5
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	4,06	1,93	96,5	0,090	4,34	8,50	1,91	95,5	0,091	8,23	0,836	1,87	93,5
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	4,07	1,94	97,0	0,090	4,36	8,50	1,91	95,5	0,091	8,63	1,314	1,96	98,0
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	3,98	1,92	96,0	0,090	4,35	8,50	1,91	95,5	0,091	8,17	0,815	1,86	93,0
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,50	1,93	96,5	0,090	4,34	8,50	1,91	95,5	0,091	8,33	0,818	1,89	94,5
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,46	1,96	98,0	0,090	4,36	8,50	1,91	95,5	0,091	8,48	1,450	1,93	96,5
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,50	1,95	97,5	0,090	4,35	8,50	1,91	95,5	0,091	8,61	0,870	1,96	98,0
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,35	1,90	95,0	0,090	4,33	8,50	1,91	95,5	0,091	8,16	0,973	1,85	92,5
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,35	1,92	96,0	0,090	4,34	8,50	1,91	95,5	0,091	8,25	1,102	1,87	93,5
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,30	1,92	96,0	0,090	4,34	8,50	1,91	95,5	0,091	8,10	1,011	1,84	92,0
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,58	1,90	95,0	0,090	4,37	8,50	1,91	95,5	0,091	8,10	1,279	1,84	92,0
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,48	1,93	96,5	0,090	4,38	8,50	1,91	95,5	0,091	8,10	1,241	1,84	92,0
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,39	1,95	97,5	0,090	4,37	8,50	1,91	95,5	0,091	8,10	1,219	1,84	92,0
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q
Valor Médio	--	0,090	2,33	116,5	4,34	1,93	96,5	0,090	4,31	8,60	1,93	96,5	0,091	8,25	1,656	1,87	93,5

TABELA 4 - Resultados da Determinação da Alcalinidade Total em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Representadas pelo Sistema $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 + \text{HCl}^{\text{tr}}$ Segundo os Métodos Colorimétrico, Eletrométrico e Titulação de Gran a 25°C

MÉTODOS																	
I ^{1/2}	Cs	Ca	Alc. Teórica ou Alc. T _e		Colorimétrico			Eletrométrico					Titulação de Gran				
			x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃	pH _{e1}	Alc. C		Ca	pH _{e1}	V ₁	Alc. E		Ca	V ₁	f _{H⁺op}	Alc. G	
						x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃				x10 ⁻³ M	ppm CaCO ₃
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,55	2,03	101,5	0,090	4,00	9,00	2,02	101,0	0,090	8,68	1,061	1,95	97,5
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,52	2,04	102,0	0,090	4,10	9,00	2,02	101,0	0,090	8,71	1,015	1,96	98,0
0,387	0,05	0,090	2,33	116,5	4,52	2,05	102,5	0,090	4,05	9,00	2,02	101,0	0,090	8,71	1,165	1,96	92,0
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	4,34	2,00	100,0	0,090	4,25	8,50	1,91	95,5	0,090	8,72	1,367	1,96	98,0
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	4,35	1,99	99,5	0,090	3,75	9,00	2,02	101,0	0,090	8,74	1,341	1,96	98,0
0,548	0,10	0,090	2,33	116,5	4,49	1,98	99,5	0,090	4,00	9,00	2,02	101,0	0,090	8,70	1,344	1,95	98,0
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,30	1,95	97,5	0,090	3,85	9,00	2,02	101,0	0,090	8,67	1,481	1,95	97,5
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,41	1,94	97,0	0,090	3,85	9,00	2,02	101,0	0,090	8,60	1,520	1,93	96,5
0,707	0,20	0,090	2,33	116,5	4,32	1,97	98,5	0,090	3,85	9,00	2,02	101,0	0,090	8,66	1,427	1,95	97,5
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,40	2,00	100,0	0,090	4,15	9,00	2,02	101,0	0,090	8,80	2,500	1,98	99,0
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,53	2,00	100,0	0,090	3,78	9,00	2,02	101,0	0,090	8,80	2,176	1,98	99,0
1,118	0,50	0,090	2,33	116,5	4,57	1,99	99,5	0,090	3,97	9,00	2,02	101,0	0,090	8,75	2,310	1,97	98,5
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,42	2,05	102,5	0,090	3,90	9,00	2,02	101,0	0,090	8,93	4,402	2,00	100,0
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,45	2,05	102,5	0,090	3,30	9,00	2,02	101,0	0,090	8,94	4,610	2,01	100,0
1,732	1,00	0,090	2,33	116,5	4,40	2,07	103,5	0,090	3,85	9,00	2,02	101,0	0,090	8,92	4,351	2,00	100,0
Coluna	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q
Valor Médio	--	0,090	2,33	116,5	4,43	2,00	100,0	0,090	3,91	9,00	2,01	100,5	0,090	8,75	2,138	1,97	98,5

6.3 - Discussão dos Resultados e Conclusões

Após a obtenção dos resultados das Alcalinidades experimentais determinadas a partir da utilização dos Métodos Convencionais Colorimétrico e Eletrométrico e da Titulação de Gran, tornou-se imperativo um tipo de comparação entre estes resultados.

Isto foi feito através da elaboração das Tabelas 5 e 6, para as águas de alta salinidade e alta força iônica tipos A e B e C e D, respectivamente.

No caso particular desta pesquisa, a temperatura foi mantida constante à 25°C durante todas as experiências. Entretanto, a força iônica foi propositalmente aumentada para cada tipo de amostra analisada e dentro de um certo limite.

Na observação dos resultados encontrados para os Métodos Convencionais Colorimétrico e Eletrométrico nas tabelas supramencionadas verifica-se que estes resultados são passíveis de incorrer em graves erros.

Como se sabe, a maior influência sentida pelo ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pHe_1 (que serve para a determinação de Alcalinidade) em águas naturais de baixa ou de alta força iônica se deve à variação da Concentração Total das Espécies, C_T . Quanto maior é esta variação mais o ponto de equivalência pHe_1 se torna mascarado e de difícil determinação. É interessante lembrar que este ponto, pHe_1 , também sofre em menor escala, a influência da Temperatura e da Força Iônica. Nesta tese a temperatura foi mantida constante e houve variação da força iônica para valores tais que identificassem as soluções sali

nas investigadas como também de alta força iônica.

Quando se investiga o comportamento de águas de alta salinidade então a identificação mais precisa deste ponto (pHe_1) torna-se muito mais complicada. Isto se deve ao fato de que existem outras influências de relevante importância à de terminação de pHe_1 , tais como:

- (i) A presença de pares iônicos ou complexos formados por es pécies bastante concentradas e que afetam a atividade das demais espécies das águas de alta salinidade. Desta ma neira a variação das concentrações das espécies é muito mais significativa;
- (ii) A interpretação do pH que, para águas de alta salinidade e alta força iônica deve incorporar os efeitos do Resi dual de Potencial de Junção Líquida, RPJL, decorrentes do uso de célula eletroquímica com junção líquida. Isto deve ser feito ao se aplicar a definição de pH operacio nal e à obtenção do coeficiente de atividade operacional do íon H^+ . Com esta definição, é possível a inclusão do parâmetro K_0 que inclui os efeitos do RPJL (Cavalcanti & Loewenthal, 1981).

Conclui-se, portanto, que os métodos que se baseiam na determinação direta do pH correspondente ao ponto de equiva lência de interesse (neste caso, o de $H_2CO_3^*$, pHe_1 , para a de terminação da Alcalinidade) não são confiáveis; ou seja, os re sultados incorporam graves erros de interpretação.

Estes métodos, comumente aplicados na prática, são o

Convencional Colorimétrico e o Convencional Eletrométrico. Os comentários e conclusões sobre estes métodos são os seguintes:

- (i) Quanto ao Método Convencional Colorimétrico não é preciso que se teçam muitos comentários a seu respeito. Trata-se, como se sabe, de uma titulação onde: (a) o pH e equivalente ao pH_{e_1} (de interesse para esta pesquisa) é determinado a olho nu e (b) geralmente se utiliza um reator aberto onde há troca de CO_2 entre o ar e a solução sob investigação. Portanto, sujeito permanentemente a interpretações incorretas de pH.
- (ii) No caso particular da realização das experiências com a Titulação Eletrométrica foram considerados os mesmos cuidados pertinentes à execução da Titulação de Gran; ou seja, o reator contendo a solução sob investigação foi selado após serem inseridos os diversos dispositivos necessários à titulação. Desta forma, evitou-se a interferência de trocas de CO_2 entre a atmosfera e a solução teste.

O ácido empregado nesta titulação também foi o ácido clorídrico, HCl, de concentração conhecida e padronizada.

Durante os experimentos, observou-se uma queda gradual do pH e, logo após, um aumento até um certo valor para poder se estabilizar.

A explicação para este fenômeno é que, além de ocorrer a reação de neutralização entre o ácido clorídrico, HCl, e a espécie carbônica, $NaHCO_3$, (utilizada para incluir o sistema carbônico nas soluções investigadas), não houve uma maneira de

se contornar a influência dos principais cátions que formam as espécies complexas; ou seja, Na^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+} .

Uma outra observação que se faz interessante é a de que, mesmo após ter sido alcançado o ponto de equivalência da solução, ao se adicionarem pequenos volumes incrementais de HCl, verificou-se ainda uma queda brusca no valor do pH.

Com base em valores de pH obtidos sem tanta confiabilidade, elaborou-se a curva de titulação para a determinação do pH correspondente ao ponto de equivalência de H_2CO_3^* , pHe_1 , via ponto de inflexão da curva a fim de determinar V_1 . Deve-se também levar em consideração o valor da primeira constante de dissociação aparente $K_{1\text{ap}}$ de equilíbrio para os sistemas analisados; ou seja, esta constante incorpora os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL, impossível de ser considerado no Método Convencional Eletrométrico. Mesmo se a água analisada fosse de baixa força iônica e contivesse apenas o sistema carbônico ainda assim haveria erros de interpretação. Neste caso, se a primeira constante de equilíbrio K'_1 estiver distanciada de pH 7,00, a estimativa de pHe_1 é mascarada devido à capacidade de tamponação da água.

Já no caso da Titulação de Gran, como foi assim denominada por Loewenthal et al (1979), pode-se dizer que todos os fatores que influenciam a determinação da Alcalinidade Total de águas de alta salinidade e alta força iônica são contornáveis.

Com o emprego desta Titulação para águas de alta salinidade e alta força iônica algumas observações se tornam im

portantes, tais como:

- (i) Não é necessária a determinação do ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$, pH_{e1} , para o cálculo de V_1 (volume de ácido forte mineral requerido até pH_{e1}). Obtêm-se, segundo funções matemáticas, o volume exato, V_1 , no qual este pH o corre. Portanto, a equação da Alcalinidade Total experimental, Eq. 73 (Capítulo 4) pode ser aplicada sem incorrer em quaisquer erros de interpretação.
- (ii) É possível a determinação do coeficiente de atividade operacional do Íon hidrogênio, $f_{H_{op}^+}$. Desta maneira, torna-se mais simples a interpretação correta do pH operacional que inclui os efeitos do Residual de Potencial de Junção Líquida, RPJL.
- (iii) Há incorporação nas equações que definem as funções matemáticas de Gran, das concentrações das espécies livres e complexas. (segundo a teoria exposta no Capítulo 4 e que tem por base aquela desenvolvida por Loewenthal; Cavalcanti et al). Portanto, a influência dos pares iônicos formados no sistema generalizado por $H_2CO_3^* + H_2O +$ Sais Dissolvidos e que caracteriza águas de alta salinidade contendo o sistema carbônico, é considerada na Titulação de Gran.

É mister que se façam alguns comentários finais a respeito dos resultados obtidos em termos da variação da força iônica (mostrada pela variação da concentração de sais dissolvidos) das soluções investigadas que podem ser vistos nas Tabelas 5 e 6, a seguir.

TABELA 5 - "Comparação entre os Resultados dos Métodos Empregados para a Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Tipos A e B à 25°C"

I ^{1/2} (*)	C _s (M) (**)	Valores de Δ(%)						I ^{1/2} (*)	C _s (M) (**)	Valores de Δ(%)					
		Δ ₁ (a)	Δ̄ ₁	Δ ₂ (b)	Δ̄ ₂	Δ ₃ (c)	Δ̄ ₃			Δ ₁ (a)	Δ̄ ₁	Δ ₂ (b)	Δ̄ ₂	Δ ₃ (c)	Δ̄ ₃
0,316	0,10	6,43		13,30		15,02		0,316	0,10	7,29		13,30		16,74	
0,316	0,10	9,01	8,15	13,30	13,30	15,02	15,16	0,316	0,10	8,15	7,72	13,30	13,30	15,88	16,45
0,316	0,10	9,01		13,30		15,45		0,316	0,10	7,72		13,30		16,74	
0,447	0,20	13,30		13,30		16,31		0,447	0,20	8,15		13,30		16,31	
0,447	0,20	12,87	12,87	13,30	13,30	16,74	16,60	0,447	0,20	9,01	9,15	13,30	13,30	16,74	16,59
0,447	0,20	12,44		13,30		16,74		0,447	0,20	10,30		13,30		16,74	
0,707	0,50	10,30		13,30		14,59		0,707	0,50	10,30		13,30		15,45	
0,707	0,50	9,87	9,44	13,30	13,30	13,30	14,59	0,707	0,50	12,02	11,30	13,30	13,30	16,31	16,16
0,707	0,50	8,15		13,30		15,88		0,707	0,50	11,58		13,30		16,74	
1,000	1,00	14,59		13,30		23,60		1,000	1,00	12,87		13,30		16,31	
1,000	1,00	15,88	15,59	13,30	13,30	24,03	20,45	1,000	1,00	12,87	12,87	13,30	13,30	15,02	16,02
1,000	1,00	16,31		13,30		13,74		1,000	1,00	12,87		13,30		16,74	
1,414	2,00	12,44		13,30		12,02		1,414	2,00	13,30		13,30		15,88	
1,414	2,00	12,02	11,87	8,15	11,58	12,02	12,16	1,414	2,00	13,73	13,58	13,30	13,30	16,31	16,02
1,414	2,00	11,16		13,30		12,44		1,414	2,00	13,73		13,30		15,88	

(*) I^{1/2} = Indica força iônica calculada a partir da equação $I = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$, onde C_i e Z_i representam as concentrações molar e valência da espécie iônica, respectivamente.

(**) C_s = Concentração do sal dissolvido, em moles.l⁻¹.

(a) Δ₁ = {(Alc)T_e - (Alc)C}.100 / (Alc)T_e

(b) Δ₂ = {(Alc)T_e - (Alc)E}.100 / (Alc)T_e

(c) Δ₃ = {(Alc)T_e - (Alc)G}.100 / (Alc)T_e

Δ̄ = Valor médio do desvio

TABELA 6 - "Comparação entre os Resultados dos Métodos Empregados para a Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade e Alta Força Iônica Tipos C e D à 25°C."

I ^{1/2} (*)	Cs (M) (**)	Valores de Δ (%)						I ^{1/2} (*)	Cs (M) (**)	Valores de Δ (%)					
		Δ ₁ (a)	$\overline{\Delta}_1$	Δ ₂ (b)	$\overline{\Delta}_2$	Δ ₃ (c)	$\overline{\Delta}_3$			Δ ₁ (a)	$\overline{\Delta}_1$	Δ ₂ (b)	$\overline{\Delta}_2$	Δ ₃ (c)	$\overline{\Delta}_3$
0,387	0,05	18,02		13,30		19,74		0,387	0,05	12,87		13,30		16,30	
0,387	0,05	17,59	17,59	13,30	13,30	20,17	20,17	0,387	0,05	12,44	12,44	13,30	13,30	16,30	16,02
0,387	0,05	17,16		13,30		20,60		0,387	0,05	12,02		13,30		16,30	
0,548	0,10	17,16		18,02		19,74		0,548	0,10	14,16		18,02		15,88	
0,548	0,10	16,74	17,16	18,02	18,02	15,88	18,59	0,548	0,10	14,59	14,59	13,30	14,87	15,88	15,88
0,548	0,10	17,59		18,02		20,17		0,548	0,10	15,02		13,30		15,88	
0,707	0,20	17,16		18,02		18,88		0,707	0,20	16,31		13,30		16,30	
0,707	0,20	15,88	16,45	18,02	18,02	17,16	17,30	0,707	0,20	16,74	16,17	13,30	13,30	17,16	16,58
0,707	0,20	16,31		18,02		15,88		0,707	0,20	15,45		13,30		16,30	
1,118	0,50	18,45		18,02		20,60		1,118	0,50	14,16		13,30		15,02	
1,118	0,50	17,59	17,87	18,02	18,02	19,74	20,45	1,118	0,50	14,16	14,30	13,30	13,30	15,02	15,16
1,118	0,50	17,59		18,02		21,03		1,118	0,50	14,59		13,30		15,45	
1,732	1,00	18,45		18,02		21,03		1,732	1,00	12,02		13,30		14,16	
1,732	1,00	17,16	17,30	18,02	18,02	21,03	21,03	1,732	1,00	12,02	11,73	13,30	13,30	13,73	14,01
1,732	1,00	16,31		18,02		21,03		1,732	1,00	11,16		13,30		14,16	

(*) I^{1/2} = Indica força iônica calculada a partir da equação $I = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$, onde C_i e Z_i representam as concentrações molar e valência da espécie iônica, respectivamente.

(**) C_s = Concentração do sal dissolvido, em moles.l⁻¹.

$$(a) \Delta_1 = \{(Alc)T_e - (Alc)C\} \cdot 100 / (Alc)T_e$$

$$(b) \Delta_2 = \{(Alc)T_e - (Alc)E\} \cdot 100 / (Alc)T_e$$

$$(c) \Delta_3 = \{(Alc)T_e - (Alc)G\} \cdot 100 / (Alc)T_e$$

$\overline{\Delta}$ = Valor médio do desvio

Os sistemas terciários $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ para as faixas iônicas anteriormente mencionadas mostraram o seguinte:

- a) Não houve um aumento acentuado nos resultados das Alcalinidades Experimentais quando se aumentou a concentração das soluções investigadas. Isto ocorreu em todos os três métodos utilizados. Os valores encontrados para a Alcalinidade permaneceram praticamente constantes (Ver Tabelas 1 a 4 e comparações de resultados nas Tabelas 5 e 6).
- b) Entretanto, foi confirmada (quando se aplicou a Titulação de Gran) a afirmação de Loewenthal & Marais de que o coeficiente de atividade operacional de um íon é diretamente proporcional à força iônica embora com variação relativamente pequena (Ver Tabelas 1 a 4 do item anterior). Relações semelhantes foram obtidas por Cavalcanti, B. & Loewenthal (1981) e Guimarães & Cavalcanti (1983) na mesma faixa iônica desta pesquisa.

Como conclusão final, pode-se afirmar que a Titulação de Gran realmente cumpre o objetivo básico da titulação de águas de alta salinidade e de alta força iônica.

Em outras palavras, esta Titulação permite a determinação precisa do volume (V_1) de ácido forte necessário para baixar o pH operacional até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* , pH_{e1} ; sem que seja afetado pelos fatores já mencionados ante

riormente muito embora o valor numérico do ponto sob questão seja afetado.

Os resultados da comparação mostrados nas Tabela 5 e 6 comprovam a afirmação feita acima; ou seja, foram obtidos os maiores valores de desvios representados pela seguinte equação geral:

$$\Delta = \left\{ \left| \text{Alc} \right|_{\bar{T}_e} \left| \text{Alc} \right|_{\text{método utilizado}} \right\} \cdot 100 / \left| \text{Alc} \right|_{T_e} \quad (78)$$

onde,

Δ = Desvio

$\left| \text{Alc} \right|_{T_e}$ = Alcalinidade Teórica, em moles.l⁻¹ ou M.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1976), "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 14th Ed., Washington, U.S.A.
- BATES, R.G. (1973), "Determination of pH: Theory and Practice", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- BENJAMIN, L; LOEWENTHAL, R.E. & MARAIS, G.v.R. (1977), "Calcium Carbonate Precipitation Kinetics, Part 2, Effects of Magnesium", Water SA, 3, nº 3, South Africa.
- CAVALCANTI, B.F. & LOEWENTHAL, R.E. (1981), "Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems", Research Report nº 36, Cape Town, South Africa.
- CAVALCANTI, B.F. (1981), "A Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade", Anais do XI CBESA, Fortaleza, Ceará.
- CAVALCANTI, B.F. (1988), "Método de Gran e suas Múltiplas Aplicações", no prelo.
- GRAN, G. (1952), "Analyst, 77 661"
- GUIMARÃES, P.P.S. & CAVALCANTI, B.F. (1983), "Determinação da Primeira Constante Aparente de Dissociação em Águas de Alta Força Iônica a 25°C, Tese de Mestrado, CCT-UFPB, Campina Grande - PB.
- LIMA, L.A. & CAVALCANTI, B.F. (1984), "A Determinação da Alcalinidade Total de Águas Naturais a 25°C, Tese de Mestrado,

CCT-UFPb, Campina Grande - PB.

LOEWENTHAL, R.E. & MARAIS, G.v.R. (1976), "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application", Ann Arbor Sc., Michigan, U.S.A.

LOEWENTHAL, R.E. & WIECHERS, H.N.S. & MARAIS, G.v.R. (1976), "Softening and Stabilization of Municipal Waters", Water Research, Pretoria, South Africa.

PAIVA, M.S.D. & CAVALCANTI, B.F. (1984), "Determinação Experimental de Constantes de Dissociação de Ácidos Fracos Orgânicos", Tese de Mestrado, CCT-UFPb, Campina Grande - PB.

STUMM, W. & MORGAN, J. (1970), "Aquatic Chemistry", Wiley Interscience, New York.

SIMBOLOGIA UTILIZADA NOS ANEXOS DECORRENTES DO DESENVOLVIMENTO
EXPERIMENTAL DA PESQUISA

SIMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
V_o	Volume inicial da solução teste	ml
V_x	Volume de ácido forte adicionado à solução teste	ml
V_T	Volume total, $V_T = V_o + V_x$	ml
V_1	Volume de ácido forte adicionado ' até o ponto de equivalência de $H_2CO_3^*$	ml
C_a	Concentração molar de ácido forte, HCl, adicionado à solução teste	moles.l ⁻¹
C_s	Concentração molar da solução sob investigação	moles.l ⁻¹
pH_i	pH operacional ou medido inicial, obtido pelo uso do Método <u>Conven</u> <u>cional Colorimétrico</u>	pH
pH_{op}	pH operacional ou medido e que <u>in</u> <u>clue</u> os efeitos do Residual de <u>Po</u> <u>tencial de Junção Líquida, RPJL.</u> O índice "op" indica valor operacional	pH
pH_{el}	pH operacional do ponto de <u>equiva</u> <u>lência</u> de $H_2CO_3^*$	pH
F_1	Primeira função de Gran: $F_1 = V_T \cdot 10^{-pH_{op}}$	_____

SIMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
$f_{H_{Op}}^+$	Coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio, H^+ na escala molar	_____
T	Temperatura	$^{\circ}C$
Amostras Tipo		
"A"	Sistema: $NaCl + NaHCO_3 + H_2O$	_____
"B"	Sistema: $KCl + NaHCO_3 + H_2O$	_____
"C"	Sistema: $CaCl_2 + NaHCO_3 + H_2O$	_____
"D"	Sistema: $MgCl_2 + NaHCO_3 + H_2O$	_____
Tabelas		
IC	Resultados obtidos com a aplicação do Método Convencional Colorimétrico e apresentados no Anexo I. "C" indica Titulação Colorimétrica	_____
II E	Resultados obtidos com a aplicação do Método Convencional Eletrométrico e apresentados no Anexo II. "E" indica Titulação Eletrométrica	_____
III G	Resultados obtidos com a aplicação da Titulação de Gran e apresentados no Anexo III. "G" indica Titulação de Gran	_____
Exp. A.1 a A.15	Número de experimentos realizados com a amostra tipo "A"	_____

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
Exp. B.1 a B.15	Número de experimentos realizados com a amostra tipo "B"	_____
Exp. C.1 a C.15	Número de experimentos realizados com a amostra tipo "C"	_____
Exp. D.1 a D.15	Número de experimentos realizados com a amostra tipo "D"	_____

ANEXO I

Neste anexo estão listados os Dados Experimentais Obtidos através da Utilização do Método Convencional Colorimétrico.

Tabela IC1

Amostra Tipo "A" - Dados Iniciais

$$V_o = 100 \text{ ml}$$

$$Ca = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

Exp. Nº	C _s	pH _i	V ₁	pH _{e1}
A-01	0,1	8,14	2,43	3,78
A-02	0,1	8,11	2,36	3,86
A-03	0,1	8,10	2,36	3,82
A-04	0,2	8,10	2,25	3,84
A-05	0,2	8,10	2,26	3,81
A-06	0,2	8,12	2,27	3,83
A-07	0,5	8,02	2,33	3,83
A-08	0,5	8,05	2,34	3,81
A-09	0,5	8,04	2,38	3,78
A-10	1,0	7,80	2,21	3,81
A-11	1,0	7,80	2,18	3,83
A-12	1,0	7,80	2,17	3,85
A-13	2,0	7,95	2,27	3,89
A-14	2,0	8,00	2,28	3,88
A-15	2,0	8,16	2,30	3,91

Tabela IC2

Amostra Tipo "B" - Dados Iniciais

$$V_o = 100 \text{ ml}$$

$$Ca = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

Exp. Nº	C_s	pH_i	V_1	pHe_1
B-01	0,1	8,14	2,40	3,93
B-02	0,1	8,13	2,38	3,94
B-03	0,1	8,13	2,39	3,92
B-04	0,2	7,98	2,38	4,00
B-05	0,2	7,99	2,36	3,98
B-06	0,2	8,00	2,33	3,90
B-07	0,5	7,88	2,32	4,02
B-08	0,5	7,83	2,28	3,93
B-09	0,5	7,86	2,29	3,88
B-10	1,0	8,15	2,26	4,06
B-11	1,0	8,15	2,26	4,03
B-12	1,0	8,12	2,26	4,02
B-13	2,0	7,90	2,25	4,02
B-14	2,0	7,96	2,23	3,96
B-15	2,0	8,05	2,23	3,95

Tabela IC3

Amostra Tipo "C" - Dados Iniciais

$$V_o = 100 \text{ ml}$$

$$Ca = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

Exp. Nº	C_s	pH_i	V_1	pHe_1
C-01	0,05	7,79	2,12	4,45
C-02	0,05	7,82	2,14	4,30
C-03	0,05	7,84	2,15	4,35
C-04	0,10	7,21	2,15	4,06
C-05	0,10	7,10	2,16	4,07
C-06	0,10	7,21	2,14	3,98
C-07	0,20	7,44	2,15	4,50
C-08	0,20	7,45	2,18	4,46
C-09	0,20	7,43	2,17	4,50
C-10	0,50	7,22	2,11	4,35
C-11	0,50	7,25	2,13	4,35
C-12	0,50	7,20	2,14	4,30
C-13	1,00	6,82	2,11	4,58
C-14	1,00	7,28	2,15	4,48
C-15	1,00	6,94	2,17	4,39

Tabela IC4

Amostra Tipo "D" - Dados Iniciais

$$V_0 = 100 \text{ ml}$$

$$Ca = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

Exp. Nº	C_s	pH_i	V_1	pHe_1
D-01	0,05	8,19	2,26	4,55
D-02	0,05	8,21	2,27	4,53
D-03	0,05	8,25	2,28	4,52
D-04	0,10	8,28	2,24	4,34
D-05	0,10	8,24	2,21	4,35
D-06	0,10	8,24	2,20	4,49
D-07	0,20	8,09	2,17	4,30
D-08	0,20	8,09	2,16	4,41
D-09	0,20	8,20	2,19	4,32
D-10	0,50	7,79	2,23	4,40
D-11	0,50	7,80	2,22	4,53
D-12	0,50	7,80	2,21	4,57
D-13	1,00	7,12	2,28	4,42
D-14	1,00	7,12	2,28	4,45
D-15	1,00	7,17	2,30	4,40

ANEXO II

Dados Experimentais obtidos pela Utilização
do Método Convencional Eletrométrico.

Tabela II E1 - Amostra Tipo "A"

Experiência A.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,00	13,00	2,86
2,00	6,77	13,50	2,83
3,00	6,50	14,00	2,80
4,50	6,22	14,50	2,75
6,00	5,88	15,00	2,72
7,50	5,43	15,50	2,70
8,50	4,70	16,00	2,67
9,00	4,00	16,50	2,64
9,50	3,60	17,00	2,60
10,00	3,38	17,50	2,58
10,50	3,25	18,00	2,55
11,00	3,15	18,50	2,53
11,50	3,06	19,00	2,50
12,00	3,00	19,50	2,48
12,50	2,95	20,00	2,46

Tabela II E2

Experiência A.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,05	13,00	2,88
2,00	6,76	13,50	2,83
3,00	6,51	14,00	2,80
4,50	6,20	14,50	2,75
6,00	5,87	15,00	2,72
7,50	5,42	15,50	2,69
8,50	4,70	16,00	2,66
9,00	3,99	16,50	2,63
9,50	3,40	17,50	2,58
10,00	3,40	17,50	2,58
10,50	3,26	18,00	2,55
11,00	3,16	18,50	2,53
11,50	3,07	19,00	2,51
12,00	3,00	19,50	2,49
12,50	2,94	20,00	2,47

Tabela II E3

Experiência A.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,02	13,00	2,87
2,00	6,75	13,50	2,82
3,00	6,50	14,00	2,79
4,50	6,21	14,50	2,74
6,00	5,87	15,00	2,71
7,50	5,43	15,50	2,69
8,50	4,71	16,00	2,65
9,00	4,00	16,50	2,63
9,50	3,60	17,00	2,61
10,00	3,39	17,50	2,59
10,50	3,25	18,00	2,57
11,00	3,14	18,50	2,55
11,50	3,08	19,00	2,53
12,00	3,00	19,50	2,51
12,50	2,94	20,00	2,49

Tabela II E4

Experiência A.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,80	13,00	3,08
2,00	6,67	13,50	3,02
3,00	6,42	14,00	2,97
4,50	6,18	14,50	2,95
6,00	5,85	15,00	2,92
7,50	5,45	15,50	2,88
8,50	4,86	16,00	2,85
9,00	4,22	16,50	2,82
9,50	3,82	17,00	2,80
10,00	3,60	17,50	2,77
10,50	3,46	18,00	2,75
11,00	3,35	18,50	2,72
11,50	3,25	19,00	2,70
12,00	3,18	19,50	2,69
12,50	3,12	20,00	2,68

Tabela II E5

Experiência A.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,00	13,00	3,12
2,00	6,90	13,50	3,06
3,00	6,67	14,00	3,02
4,50	6,35	14,50	2,98
6,00	6,02	15,00	2,95
7,50	5,60	15,00	2,92
8,50	5,02	16,00	2,88
9,00	4,38	16,50	2,85
9,50	3,92	17,00	2,82
10,00	3,68	17,50	2,80
10,50	3,52	18,00	2,78
11,00	3,40	18,50	2,75
11,50	3,00	19,00	2,72
12,00	3,22	19,50	2,70
12,50	3,18	20,00	2,68

Tabela II E6

Experiência A.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,10
2,00	6,78	13,50	3,04
3,00	6,54	14,00	2,99
4,50	6,27	14,50	2,96
6,00	5,94	15,00	2,93
7,50	5,50	15,50	2,90
8,50	4,94	16,00	2,85
9,00	4,30	16,50	2,83
9,50	3,87	17,00	2,80
10,00	3,64	17,50	2,78
10,50	3,49	18,00	2,76
11,00	3,37	18,50	2,74
11,50	3,26	19,00	2,72
12,00	3,20	19,50	2,70
12,50	3,15	20,00	2,68

Tabela II E7

Experiência A.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,80	13,00	3,04
2,00	6,68	13,50	3,00
3,00	6,45	14,00	2,95
4,50	6,15	14,50	2,92
6,00	5,85	15,00	2,88
7,50	5,43	15,50	2,84
8,50	4,83	16,00	2,80
9,00	4,23	16,50	2,78
9,50	3,84	17,00	2,75
10,00	3,60	17,50	2,72
10,50	3,44	18,00	2,70
11,00	3,34	18,50	2,68
11,50	3,25	19,00	2,66
12,00	3,16	19,50	2,64
12,50	3,10	20,00	2,62

Tabela II E8

Experiência A.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,95	13,00	3,06
2,00	6,80	13,50	3,02
3,00	6,58	14,00	2,98
4,50	6,25	14,50	2,94
6,00	5,96	15,00	2,90
7,50	5,52	15,50	2,85
8,50	4,90	16,00	2,82
9,00	4,32	16,50	2,80
9,50	3,90	17,00	2,76
10,00	3,65	17,50	2,74
10,50	3,50	18,00	2,70
11,00	3,36	18,50	2,68
11,50	3,28	19,00	2,66
12,00	3,18	19,50	2,64
12,50	3,12	20,00	2,62

Tabela II E9

Experiência A.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,87	13,00	3,05
2,00	6,74	13,50	3,01
3,00	6,51	14,00	2,97
4,50	6,20	14,50	2,93
6,00	5,91	15,00	2,89
7,50	5,47	15,50	2,84
8,50	4,86	16,00	2,81
9,00	4,27	16,50	2,79
9,50	3,87	17,00	2,76
10,00	3,62	17,50	2,73
10,50	3,47	18,00	2,70
11,00	3,35	18,50	2,68
11,50	3,26	19,00	2,66
12,00	3,17	19,50	2,64
12,50	3,11	20,00	2,62

Tabela II E10

Experiência A.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,04
2,00	6,75	13,50	3,00
3,00	6,50	14,00	2,95
4,50	6,20	14,50	2,90
6,00	5,88	15,00	2,86
7,50	5,45	15,50	2,83
8,50	4,88	16,00	2,80
9,00	4,32	16,50	2,78
9,50	3,88	17,00	2,76
10,00	3,64	17,50	2,74
10,50	3,48	18,00	2,72
11,00	3,35	18,50	2,70
11,50	3,25	19,00	2,68
12,00	3,16	19,50	2,66
12,50	3,10	20,00	2,64

Tabela II E11

Experiência A.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,04
2,00	6,74	13,50	3,00
3,00	6,50	14,00	2,94
4,50	6,20	14,50	2,90
6,00	5,86	15,00	2,86
7,50	5,45	15,50	2,84
8,50	4,84	16,00	2,80
9,00	4,24	16,50	2,78
9,50	3,84	17,00	2,76
10,00	3,60	17,50	2,74
10,50	3,45	18,00	2,72
11,00	3,34	18,50	2,70
11,50	3,24	19,00	2,68
12,00	3,16	19,50	2,66
12,50	3,08	20,00	2,64

Tabela II E12

Experiência A.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,04
2,00	6,75	13,50	3,00
3,00	6,50	14,00	2,95
4,50	6,19	14,50	2,89
6,00	5,87	15,00	2,86
7,50	5,45	15,50	2,83
8,50	4,86	16,00	2,80
9,00	4,28	16,50	2,78
9,50	3,86	17,00	2,76
10,00	3,62	17,50	2,74
10,50	3,47	18,00	2,72
11,00	3,34	18,50	2,70
11,50	3,24	19,00	2,68
12,00	3,16	19,50	2,66
12,50	3,09	20,00	2,64

Tabela II E13

Experiência A.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,00	13,00	3,07
2,00	6,68	13,50	3,00
3,00	6,45	14,00	2,96
4,50	6,18	14,50	2,93
5,00	5,88	15,00	2,90
7,50	5,50	15,50	2,87
8,50	5,04	16,00	2,84
9,00	4,56	16,50	2,80
9,50	4,02	17,00	2,77
10,00	3,73	17,50	2,74
10,50	3,52	18,00	2,72
11,00	3,38	18,50	2,70
11,50	3,28	19,00	2,68
12,00	3,20	19,50	2,65
12,50	3,13	20,00	2,63

Tabela II E14

Experiência A.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,08	13,00	3,08
2,00	6,75	13,50	3,02
3,00	6,50	14,00	2,98
4,50	6,20	14,50	2,94
6,00	5,90	15,00	2,88
7,50	5,52	15,50	2,85
8,50	5,05	16,00	2,83
9,00	4,57	16,50	2,80
9,50	4,04	17,00	2,76
10,00	3,74	17,50	2,74
10,50	3,52	18,00	2,72
11,00	3,40	18,50	2,70
11,50	3,28	19,00	2,68
12,00	3,20	19,50	2,64
12,50	3,14	20,00	2,62

Tabela II E15

Experiência A.15 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,04	13,00	3,07
2,00	6,71	13,50	3,01
3,00	6,47	14,00	2,97
4,50	6,19	14,50	2,93
6,00	5,89	15,00	2,89
7,50	5,51	15,50	2,86
8,50	5,05	16,00	2,83
9,00	4,56	16,50	2,80
9,50	4,03	17,00	2,76
10,00	3,73	17,50	2,74
10,50	3,52	18,00	2,71
11,00	3,39	18,50	2,69
11,50	3,28	19,00	2,67
12,00	3,20	19,50	2,65
12,50	3,13	20,00	2,63

Tabela II E18

Experiência B.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,23	13,00	2,99
2,00	6,83	13,50	2,95
3,00	6,59	14,00	2,89
4,50	6,29	14,50	2,85
6,00	5,98	15,00	2,82
7,50	5,52	15,50	2,78
8,50	4,77	16,00	2,75
9,00	4,11	16,50	2,73
9,50	3,71	17,00	2,71
10,00	3,53	17,50	2,69
10,50	3,37	18,00	2,66
11,00	3,27	18,50	2,64
11,50	3,18	19,00	2,62
12,00	3,10	19,50	2,60
12,50	3,07	20,00	2,58

Tabela II E19

Experiência B.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,05	13,00	2,50
2,00	6,56	13,50	2,46
3,00	6,28	14,00	2,42
4,50	5,94	14,50	2,38
6,00	5,58	15,00	2,34
7,50	5,10	15,50	2,30
8,50	4,34	16,00	2,26
9,00	3,65	16,50	2,22
9,50	3,26	17,00	2,20
10,00	3,06	17,50	2,18
10,50	2,92	18,00	2,16
11,00	2,80	18,50	2,14
11,50	2,72	19,00	2,10
12,00	2,64	19,50	2,08
12,50	2,56	20,00	2,06

Tabela II E20

Experiência B.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,10	13,00	2,53
2,00	6,58	13,50	2,48
3,00	6,30	14,00	2,44
4,50	5,96	14,50	2,40
6,00	5,60	15,00	2,35
7,50	5,12	15,50	2,32
8,50	4,36	16,00	2,28
9,00	3,68	16,50	2,25
9,50	3,30	17,00	2,22
10,00	3,08	17,50	2,20
10,50	2,94	18,00	2,18
11,00	2,84	18,50	2,14
11,50	2,74	19,00	2,12
12,00	2,65	19,50	2,10
12,50	2,58	20,00	2,08

Tabela II E21

Experiência B.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,07	13,00	2,51
2,00	6,57	13,50	2,47
3,00	6,29	14,00	2,43
4,50	5,95	14,50	2,39
6,00	5,59	15,00	2,34
7,50	5,11	15,50	2,31
8,50	4,35	16,00	2,27
9,50	3,66	16,50	2,23
9,50	3,28	17,00	2,21
10,00	3,07	17,50	2,19
10,50	2,93	18,00	2,17
11,00	2,82	18,50	2,14
11,50	2,73	19,00	2,12
12,00	2,64	19,50	2,10
12,50	2,57	20,00	2,08

Tabela II E22

Experiência B.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	2,88
2,00	6,60	13,50	2,84
3,00	6,35	14,00	2,80
4,50	6,08	14,50	2,75
6,00	5,78	15,00	2,72
7,50	5,30	15,50	2,68
8,50	4,56	16,00	2,65
9,00	3,95	16,50	2,63
9,50	3,64	17,00	2,60
10,00	3,44	17,50	2,58
10,50	3,26	18,00	2,56
11,00	3,16	18,50	2,54
11,50	3,07	19,00	2,50
12,00	3,00	19,50	2,48
12,50	2,94	20,00	2,46

Tabela II E23

Experiência B.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,86	13,00	2,88
2,00	6,63	13,50	2,84
3,00	6,38	14,00	2,80
4,50	6,08	14,50	2,76
6,00	5,75	15,00	2,72
7,50	5,30	15,50	2,68
8,50	4,56	16,00	2,64
9,00	3,95	16,50	2,63
9,50	3,62	17,00	2,58
10,00	3,42	17,50	2,56
10,50	3,26	18,00	2,54
11,00	3,15	18,50	2,52
11,50	3,07	19,00	2,50
12,00	3,00	19,50	2,48
12,50	2,94	20,00	2,46

Tabela II E24

Experiência B.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,88	13,00	2,89
2,00	6,61	13,50	2,85
3,00	6,36	14,00	2,81
4,50	6,08	14,50	2,76
6,00	5,76	15,00	2,73
7,50	5,30	15,50	2,69
8,50	4,55	16,00	2,65
9,00	3,95	16,50	2,63
9,50	3,63	17,00	2,61
10,00	3,43	17,50	2,59
10,50	3,25	18,00	2,57
11,00	3,15	18,50	2,55
11,50	3,06	19,00	2,53
12,00	3,00	19,50	2,51
12,50	2,95	20,00	2,49

Tabela II E25

Experiência B.10 - Dados Iniciais

$$V_0 = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,07
2,00	6,66	13,50	3,04
3,00	6,45	14,00	3,00
4,50	6,16	14,50	2,95
6,00	5,86	15,00	2,92
7,50	5,42	15,50	2,88
8,50	4,78	16,00	2,85
9,00	4,16	16,50	2,83
9,50	3,84	17,00	2,80
10,00	3,64	17,50	2,78
10,50	3,46	18,00	2,75
11,00	3,36	18,50	2,73
11,50	3,27	19,00	2,70
12,00	3,20	19,50	2,68
12,50	3,14	20,00	2,66

Tabela II E26

Experiência B.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,02
2,00	6,67	13,50	2,98
3,00	6,46	14,00	2,94
4,50	6,15	14,50	2,90
6,00	5,84	15,00	2,85
7,50	5,40	15,50	2,82
8,50	5,47	16,00	2,78
9,00	4,18	16,50	2,75
9,50	3,80	17,00	2,73
10,00	3,66	17,50	2,70
10,50	3,43	18,00	2,68
11,00	3,30	18,50	2,65
11,50	3,23	19,00	2,63
12,00	3,14	19,50	2,60
12,50	3,06	20,00	2,58

Tabela II E27

Experiência B.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,88	13,00	3,04
2,00	6,66	13,50	3,01
3,00	6,45	14,00	2,97
4,50	6,16	14,50	2,92
6,00	5,85	15,00	2,88
7,50	5,41	15,50	2,85
8,50	4,76	16,00	2,81
9,00	4,17	16,50	2,79
9,50	3,82	17,00	2,77
10,00	3,65	17,50	2,75
10,50	3,44	18,00	2,73
11,00	3,33	18,50	2,71
11,50	3,25	19,00	2,69
12,00	3,17	19,50	2,67
12,50	3,10	20,00	2,65

Tabela II E28

Experiência B.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,40	13,00	3,37
2,00	7,00	13,50	3,33
3,00	6,80	14,00	3,28
4,50	6,50	14,50	3,24
6,00	6,20	15,00	3,20
7,50	5,76	15,50	3,16
8,50	5,08	16,00	3,14
9,00	4,46	16,50	3,10
9,50	4,14	17,00	3,08
10,00	3,92	17,50	3,06
10,50	3,76	18,00	3,04
11,00	3,65	18,50	3,02
11,50	3,57	19,00	2,98
12,00	3,50	19,50	2,96
12,50	3,44	20,00	2,94

Tabela II E29

Experiência B.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,15	13,00	3,16
2,00	6,75	13,50	3,12
3,00	6,54	14,00	3,06
4,50	6,24	14,50	3,02
6,00	5,93	15,00	2,98
7,50	5,50	15,50	2,95
8,50	4,88	16,00	2,93
9,00	4,24	16,50	2,90
9,50	3,90	17,00	2,88
10,00	3,67	17,50	2,85
10,50	3,54	18,00	2,83
11,00	3,44	18,50	2,80
11,50	3,35	19,00	2,77
12,00	3,26	19,50	2,76
12,50	3,20	20,00	2,74

Tabela II E30

Experiência B.15 -- Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	8,25	13,00	3,26
2,00	6,87	13,50	3,22
3,00	6,67	14,00	3,17
4,50	6,37	14,50	3,13
6,00	6,05	15,00	3,10
7,50	5,63	15,50	3,05
8,50	4,98	16,00	3,03
9,00	4,35	16,50	3,00
9,50	4,02	17,00	2,98
10,00	3,80	17,50	2,96
10,50	3,65	18,00	2,94
11,00	3,54	18,50	2,92
11,50	3,46	19,00	2,90
12,00	3,38	19,50	2,88
12,50	3,32	20,00	2,86

Tabela II E31 - Amostra Tipo "C"

Experiência C.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,40	13,00	3,08
2,00	6,58	13,50	3,01
3,00	6,37	14,00	2,98
4,50	6,06	14,50	2,95
6,00	5,76	15,00	2,93
7,50	5,33	15,50	2,91
8,50	4,68	16,00	2,88
9,00	4,13	16,50	2,84
9,50	3,82	17,00	2,82
10,00	3,61	17,50	2,80
10,50	3,46	18,00	2,78
11,00	3,36	18,50	2,76
11,50	3,28	19,00	2,74
12,00	3,21	19,50	2,72
12,50	3,13	20,00	2,70

Tabela II E32

Experiência C.2 - Dados Iniciais

$$V_0 = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,42	13,00	3,10
2,00	6,59	13,50	3,02
3,00	6,41	14,00	2,98
4,50	6,11	14,50	2,96
6,00	5,82	15,00	2,94
7,50	5,38	15,50	2,92
8,50	4,70	16,00	2,89
9,00	4,15	16,50	2,86
9,50	3,84	17,00	2,83
10,00	3,63	17,50	2,81
10,50	3,47	18,00	2,80
11,00	3,38	18,50	2,78
11,50	3,27	19,00	2,76
12,00	3,22	19,50	2,74
12,50	3,14	20,00	2,72

Tabela II E33

Experiência C.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,41	13,00	3,09
2,00	6,60	13,50	3,02
3,00	6,39	14,00	2,98
4,50	6,08	14,50	2,95
6,00	5,79	15,00	2,93
7,50	5,35	15,50	2,91
8,50	4,69	16,00	2,88
9,00	4,14	16,50	2,85
9,50	3,83	17,00	2,82
10,00	3,62	17,50	2,80
10,50	3,46	18,00	2,78
11,00	3,37	18,50	2,76
11,50	3,27	19,00	2,74
12,00	3,21	19,50	2,72
12,50	3,13	20,00	2,70

Tabela II E34

Experiência C.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,28	13,00	3,14
2,00	6,36	13,50	3,07
3,00	6,17	14,00	3,03
4,50	5,78	14,50	2,99
6,00	5,44	15,00	2,95
7,50	5,00	15,50	2,91
8,50	4,34	16,00	2,88
9,00	4,08	16,50	2,86
9,50	3,83	17,00	2,84
10,00	3,62	17,50	2,82
10,50	3,51	18,00	2,80
11,00	3,40	18,50	2,78
11,50	3,30	19,00	2,76
12,00	3,24	19,50	2,74
12,50	3,18	20,00	2,72

Tabela II E35

Experiência C.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,30	13,00	3,15
2,00	6,37	13,50	3,09
3,00	6,19	14,00	3,04
4,50	5,81	14,50	3,00
6,00	5,45	15,00	2,96
7,50	5,02	15,50	2,93
8,50	4,36	16,00	2,89
9,00	4,09	16,50	2,86
9,50	3,84	17,00	2,84
10,00	3,63	17,50	2,83
10,50	3,52	18,00	2,82
11,00	3,41	18,50	2,80
11,50	3,30	19,00	2,78
12,00	3,25	19,50	2,76
12,50	3,19	20,00	2,74

Tabela II E36

Experiência C.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,29	13,00	3,15
2,00	6,36	13,50	3,08
3,00	6,18	14,00	3,04
4,50	5,80	14,50	3,00
6,00	5,44	15,00	2,95
7,50	5,01	15,50	2,92
8,50	4,35	16,00	2,89
9,00	4,08	16,50	2,86
9,50	3,83	17,00	2,84
10,00	3,62	17,50	2,82
10,50	3,50	18,00	2,80
11,00	3,42	18,50	2,78
11,50	3,31	19,00	2,76
12,00	3,25	19,50	2,74
12,50	3,18	20,00	2,72

Tabela II E37

Experiência C.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,21	13,00	2,98
2,00	6,31	13,50	2,93
3,00	6,16	14,00	2,87
4,50	5,78	14,50	2,83
6,00	5,43	15,00	2,80
7,50	5,00	15,50	2,77
8,50	4,34	16,00	2,73
9,00	4,07	16,50	2,69
9,50	3,82	17,00	2,67
10,00	3,60	17,50	2,65
10,50	3,42	18,00	2,63
11,00	3,32	18,50	2,61
11,50	3,19	19,00	2,58
12,00	3,11	19,50	2,56
12,50	3,05	20,00	2,54

Tabela II E38

Experiência C.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,23	13,00	3,00
2,00	6,33	13,50	2,97
3,00	6,18	14,00	2,94
4,50	5,82	14,50	2,90
6,00	5,46	15,00	2,88
7,50	5,04	15,50	2,86
8,50	4,36	16,00	2,84
9,00	4,09	16,50	2,82
9,50	3,85	17,00	2,80
10,00	3,64	17,50	2,78
10,50	3,43	18,00	2,76
11,00	3,31	18,50	2,74
11,50	3,18	19,00	2,72
12,00	3,10	19,50	2,70
12,50	3,04	20,00	2,68

Tabela II E39

Experiência C.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,22	13,00	2,99
2,00	6,32	13,50	2,95
3,00	6,17	14,00	2,90
4,50	5,80	14,50	2,86
6,00	5,44	15,00	2,84
7,50	5,02	15,50	2,82
8,50	4,35	16,00	2,80
9,00	4,08	16,50	2,78
9,50	3,83	17,00	2,76
10,00	3,62	17,50	2,74
10,50	3,42	18,00	2,72
11,00	3,32	18,50	2,70
11,50	3,20	19,00	2,68
12,00	3,12	19,50	2,66
12,50	3,05	20,00	2,64

Tabela II E40

Experiência C.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,14	13,00	3,04
2,00	6,30	13,50	3,00
3,00	6,06	14,00	2,97
4,50	5,71	14,50	2,91
6,00	5,43	15,00	2,89
7,50	5,02	15,50	2,86
8,50	4,33	16,00	2,83
9,00	4,00	16,50	2,82
9,50	3,78	17,00	2,80
10,00	3,57	17,50	2,78
10,50	3,46	18,00	2,76
11,00	3,37	18,50	2,74
11,50	3,23	19,00	2,72
12,00	3,15	19,50	2,70
12,50	3,09	20,00	2,68

Tabela II E41

Experiência C.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,15	13,00	3,06
2,00	6,32	13,50	3,02
3,00	6,08	14,00	2,99
4,50	5,73	14,50	2,93
6,00	5,45	15,00	2,91
7,50	5,03	15,50	2,88
8,50	4,34	16,00	2,85
9,00	4,03	16,50	2,83
9,50	3,81	17,00	2,81
10,00	3,60	17,50	2,79
10,50	3,48	18,00	2,77
11,00	3,39	18,50	2,75
11,50	3,25	19,00	2,73
12,00	3,17	19,50	2,71
12,50	3,12	20,00	2,69

Tabela II E42

Experiência C.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,15	13,00	3,05
2,00	6,31	13,50	3,01
3,00	6,07	14,00	2,98
4,50	5,72	14,50	2,92
6,00	5,44	15,00	2,90
7,50	5,02	15,50	2,88
8,50	4,34	16,00	2,85
9,00	4,02	16,50	2,82
9,50	3,79	17,00	2,80
10,00	3,58	17,50	2,78
10,50	3,47	18,00	2,76
11,00	3,38	18,50	2,74
11,50	3,24	19,00	2,72
12,00	3,16	19,50	2,70
12,50	3,10	20,00	2,68

Tabela II E43

Experiência C.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	6,98	13,00	3,09
2,00	6,38	13,50	3,06
3,00	6,14	14,00	3,02
4,50	5,83	14,40	2,97
6,00	5,52	15,00	2,94
7,50	5,08	15,50	2,90
8,50	4,37	16,00	2,87
9,00	4,08	16,50	2,84
9,50	3,86	17,00	2,82
10,00	3,65	17,50	2,80
10,50	3,47	18,00	2,78
11,00	3,38	18,50	2,76
11,50	3,29	19,00	2,74
12,00	3,22	19,50	2,72
12,50	3,16	20,00	2,70

Tabela II E44

Experiência C.14 - Dados Iniciais

$$V_0 = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,00	13,00	3,11
2,00	6,39	13,50	3,08
3,00	6,15	14,00	3,04
4,50	5,84	14,50	2,99
6,00	5,53	15,00	2,96
7,50	5,09	15,50	2,92
8,50	4,38	16,00	2,90
9,00	4,10	16,50	2,88
9,50	3,86	17,00	2,86
10,00	3,64	17,50	2,84
10,50	3,48	18,00	2,82
11,00	3,40	18,50	2,80
11,50	3,30	19,00	2,78
12,00	3,23	19,50	2,76
12,50	3,17	20,00	2,74

Tabela II E45

Experiência C.15 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	6,99	13,00	3,10
2,00	6,38	13,50	3,07
3,00	6,16	14,00	3,03
4,50	5,84	14,50	2,98
6,00	5,54	15,00	2,95
7,50	5,10	15,50	2,91
8,50	4,39	16,00	2,88
9,00	4,09	16,50	2,85
9,50	3,87	17,00	2,83
10,00	3,65	17,50	2,81
10,50	3,49	18,00	2,79
11,00	3,39	18,50	2,77
11,50	3,30	19,00	2,75
12,00	3,22	19,50	2,73
12,50	3,16	20,00	2,71

Tabela II E46 - Amostra Tipo "D"

Experiência D.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,95	13,00	2,95
2,00	6,68	13,50	2,92
3,00	6,44	14,00	2,87
4,50	6,12	14,50	2,84
6,00	5,65	15,00	2,80
7,50	5,35	15,50	2,78
8,50	4,66	16,00	2,76
9,00	4,03	16,50	2,74
9,50	3,65	17,00	2,72
10,00	3,45	17,50	2,70
10,50	3,34	18,00	2,68
11,00	3,22	18,50	2,65
11,50	3,14	19,00	2,63
12,00	3,06	19,50	2,62
12,50	3,00	20,00	2,60

Tabela II E.47

Experiência D.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,90	13,00	3,00
2,00	6,70	13,50	2,95
3,00	6,46	14,00	2,92
4,50	6,15	14,50	2,88
6,00	5,65	15,00	2,85
7,50	5,40	15,50	2,83
8,50	4,70	16,00	2,80
9,00	4,08	16,50	2,76
9,50	3,70	17,00	2,74
10,00	3,50	17,50	2,72
10,50	3,36	18,00	2,70
11,00	3,25	18,50	2,68
11,50	3,16	19,00	2,66
12,00	3,10	19,50	2,64
12,50	3,05	20,00	2,62

Tabela II E48

Experiência D.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,92	13,00	2,97
2,00	6,69	13,50	2,93
3,00	6,45	14,00	2,89
4,50	6,13	14,50	2,86
6,00	5,65	15,00	2,82
7,50	5,37	15,50	2,80
8,50	4,68	16,00	2,78
9,00	4,05	16,50	2,76
9,50	3,67	17,00	2,74
10,00	3,47	17,50	2,72
10,50	3,35	18,00	2,70
11,00	3,23	18,50	2,68
11,50	3,15	19,00	2,66
12,00	3,08	19,50	2,64
12,50	3,02	20,00	2,62

Tabela II E49

Experiência D.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,60	13,00	2,88
2,00	6,55	13,50	2,84
3,00	6,25	14,00	2,80
4,50	5,94	14,50	2,76
6,00	5,63	15,00	2,74
7,50	5,14	15,50	2,72
8,50	4,20	16,00	2,70
9,00	3,74	16,50	2,67
9,50	3,46	17,00	2,64
10,00	3,32	17,50	2,62
10,50	3,20	18,00	2,60
11,00	3,10	18,50	2,58
11,50	3,04	19,00	2,56
12,00	2,98	19,50	2,54
12,50	2,93	20,00	2,52

Tabela II E50

Experiência D.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,65	13,00	2,90
2,00	6,60	13,50	2,85
3,00	6,36	14,00	2,82
4,50	6,04	14,50	2,78
6,00	5,68	15,00	2,75
7,50	5,17	15,50	2,72
8,50	4,24	16,00	2,70
9,00	3,76	16,50	2,67
9,50	3,50	17,00	2,64
10,00	3,35	17,50	2,62
10,50	3,24	18,00	2,60
11,00	3,14	18,50	2,57
11,50	3,06	19,00	2,54
12,00	3,00	19,50	2,52
12,50	2,94	20,00	2,50

Tabela II E51

Experiência D.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,63	13,00	2,89
2,00	6,57	13,50	2,84
3,00	6,31	14,00	2,81
4,50	6,00	14,50	2,77
6,00	5,65	15,00	2,74
7,50	5,15	15,50	2,72
8,50	4,22	16,00	2,70
9,00	3,75	16,50	2,68
9,50	3,48	17,00	2,66
10,00	3,33	17,50	2,64
10,50	3,22	18,00	2,62
11,00	3,12	18,50	2,60
11,50	3,05	19,00	2,58
12,00	2,99	19,50	2,56
12,50	2,93	20,00	2,54

Tabela II E52

Experiência D.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,50	13,00	2,84
2,00	6,48	13,50	2,80
3,00	2,64	14,00	2,75
4,50	5,90	14,50	2,73
6,00	5,55	15,00	2,70
7,50	5,10	15,50	2,66
8,50	4,42	16,00	2,64
9,00	3,84	16,50	2,60
9,50	3,50	17,00	2,58
10,00	3,34	17,50	2,55
10,50	3,20	18,00	2,53
11,00	3,10	18,50	2,50
11,50	3,02	19,00	2,48
12,00	2,95	19,50	2,46
12,50	2,90	20,00	2,44

Tabela II E53

Experiência D.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,55	13,00	2,85
2,00	6,54	13,50	2,80
3,00	6,30	14,00	2,75
4,50	5,94	14,50	2,72
6,00	5,58	15,00	2,70
7,50	5,14	15,50	2,67
8,50	4,44	16,00	2,64
9,00	3,86	16,50	2,60
9,50	3,54	17,00	2,58
10,00	3,35	17,50	2,56
10,50	3,22	18,00	2,54
11,00	3,12	18,50	2,52
11,50	3,04	19,00	2,50
12,00	2,95	19,50	2,48
12,50	2,90	20,00	2,44

Tabela II E54

Experiência D.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	7,52	13,00	2,84
2,00	6,51	13,50	2,80
3,00	6,27	14,00	2,75
4,50	5,92	14,50	2,72
6,00	5,56	15,00	2,70
7,50	5,12	15,50	2,68
8,50	4,43	16,00	2,66
9,00	3,85	16,50	2,64
9,50	3,52	17,00	2,62
10,00	3,34	17,50	2,60
10,50	3,21	18,00	2,58
11,00	3,11	18,50	2,56
11,50	3,03	19,00	2,54
12,00	2,95	19,50	2,52
12,50	2,90	20,00	2,50

Tabela II E58

Experiência D.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	6,73	13,00	2,83
2,00	6,40	13,50	2,76
3,00	6,16	14,00	2,73
4,50	5,85	14,50	2,68
6,00	5,54	15,00	2,64
7,50	5,10	15,50	2,61
8,50	4,45	16,00	2,58
9,00	3,90	16,50	2,55
9,50	3,54	17,00	2,53
10,00	3,34	17,50	2,50
10,50	3,18	18,00	2,48
11,00	3,08	18,50	2,46
11,50	3,00	19,00	2,44
12,00	2,94	19,50	2,42
12,50	2,86	20,00	2,40

Tabela II E59

Experiência D.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	6,50	13,00	2,24
2,00	5,88	13,50	2,18
3,00	5,64	14,00	2,14
4,50	5,30	14,50	2,08
6,00	4,95	15,00	2,04
7,50	4,53	15,50	2,00
8,50	3,88	16,00	1,98
9,00	3,30	16,50	1,95
9,50	2,95	17,00	1,93
10,00	2,74	17,50	1,90
10,50	2,60	18,00	1,87
11,00	2,50	18,50	1,85
11,50	2,40	19,00	1,83
12,00	2,34	19,50	1,80
12,50	2,26	20,00	1,78

Tabela II E60

Experiência D.15 - Dados Iniciais

$$V_0 = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_x	pH_{op}
--	6,61	13,00	2,53
2,00	6,14	13,50	2,47
3,00	5,90	14,00	2,43
4,50	5,57	14,50	2,38
6,00	5,24	15,00	2,34
7,50	4,81	15,50	2,30
8,50	4,16	16,00	2,28
9,00	3,60	16,50	2,26
9,50	3,24	17,00	2,24
10,00	3,04	17,50	2,22
10,50	2,89	18,00	2,20
11,00	2,80	18,50	2,18
11,50	2,70	19,00	2,16
12,00	2,64	19,50	2,14
12,50	2,56	20,00	2,12

ANEXO III

Dados Experimentais Obtidos pela Utilização
da Titulação de Gran.

Tabela III G1 - Amostra Tipo "A"

Experiência A.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ m\u00f3les/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,77	409,50	0,0695
10,00	3,53	410,00	0,1210
10,50	3,38	410,50	0,1711
11,00	3,27	411,00	0,2207
11,50	3,18	411,50	0,2718
12,00	3,10	412,00	0,3272
12,50	3,04	412,50	0,3762
13,00	2,98	413,00	0,4324
13,50	2,93	413,50	0,4858
14,00	2,89	414,00	0,5333
14,50	2,85	414,50	0,5855
15,00	2,81	415,00	0,6427
15,50	2,78	415,50	0,6895
16,00	2,75	416,00	0,7397
16,50	2,72	416,50	0,7936
17,00	2,69	417,00	0,8514
17,50	2,66	417,50	0,9134
18,00	2,64	418,00	0,9575
18,50	2,62	418,50	1,0039
19,00	2,60	419,00	1,0525
19,50	2,60	419,50	1,1034
20,00	2,56	420,00	1,1567

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,148 \quad e \quad V_1 = 8,81 \text{ ml}$$

Tabela III G2

Experiência A.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,71	409,50	0,0798
10,00	3,48	410,00	0,1357
10,50	----	-----	-----
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	----	-----	-----
12,00	3,06	412,00	0,3588
12,50	3,03	412,50	0,3850
13,00	2,95	413,00	0,4634
13,50	2,90	413,50	0,5206
14,00	2,86	414,00	0,5715
14,50	2,82	414,50	0,6273
15,00	2,78	415,00	0,6887
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,71	416,00	0,8111
16,50	2,68	416,50	0,8702
17,00	2,66	417,00	0,9123
17,50	2,63	417,50	0,9787
18,00	2,60	418,00	1,0500
18,50	2,58	418,50	1,1007
19,00	2,56	419,00	1,1540
19,50	2,55	419,00	1,1823
20,00	2,53	420,00	1,2395

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,252 \quad e \quad V_1 = 8,81 \text{ ml}$$

Tabela III G3

Experiência A.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,70	409,50	0,0817
10,00	3,48	410,00	0,1357
10,50	----	-----	-----
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	----	-----	-----
12,00	3,06	412,00	0,3588
12,50	3,00	412,50	0,4125
13,00	2,94	413,00	0,4741
13,50	2,89	413,50	0,5327
14,00	2,85	414,00	0,5848
14,50	2,81	414,50	0,6420
15,00	2,78	415,00	0,6887
15,50	2,75	415,50	0,7388
16,00	2,71	416,00	0,8111
16,50	2,68	416,50	0,8702
17,00	2,66	417,00	0,9123
17,50	2,63	417,50	0,9787
18,00	2,61	418,00	1,0260
18,50	2,58	418,50	1,1007
19,00	2,56	419,00	1,1540
19,50	2,55	419,50	1,1823
20,00	2,46	420,00	1,4563

$$f_{H_{op}}^+ = 1,250 \quad e \quad V_1 = 8,80 \text{ ml}$$

Tabela III G4

Experiência A.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,84	409,50	0,0592
10,00	3,64	410,00	0,0940
10,50	3,50	410,50	0,1298
11,00	3,40	411,00	0,1636
11,50	3,31	411,50	0,2015
12,00	3,24	412,00	0,2370
12,50	3,18	412,50	0,2725
13,00	3,12	413,00	0,3133
13,50	3,07	413,50	0,3520
14,00	3,03	414,00	0,3863
14,50	3,00	414,00	0,4145
15,00	2,96	415,00	0,4550
15,50	2,92	415,50	0,4995
16,00	2,89	416,00	0,5359
16,50	2,87	416,50	0,4618
17,00	2,85	417,00	0,5890
17,50	2,82	417,50	0,6320
18,00	2,79	418,00	0,6780
18,50	2,77	418,50	0,7107
19,00	2,75	419,00	0,7451
19,50	2,73	419,50	0,7811
20,00	2,71	420,00	0,8190

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 0,805 \quad e \quad V_1 = 8,70 \text{ ml}$$

Tabela III G5

Experiência A.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,67	409,50	0,0875
10,00	3,48	410,00	0,1357
10,50	3,33	410,50	0,1920
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	3,13	411,50	0,3050
12,00	3,07	412,00	0,3506
12,50	3,00	412,00	0,4125
13,00	2,96	413,00	0,4528
13,50	2,91	413,50	0,5087
14,00	2,87	414,00	0,5584
14,50	2,83	414,50	0,6131
15,00	2,80	415,00	0,6577
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,73	416,00	0,7746
16,50	2,70	416,50	0,8310
17,00	2,67	417,00	0,8915
17,50	2,65	417,50	0,9346
18,00	2,63	418,00	0,9799
18,50	2,61	418,50	1,0273
19,00	2,59	419,00	1,0770
19,50	2,57	419,50	1,1291
20,00	2,55	420,00	1,1837

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,160 \quad e \quad V_1 = 8,66 \text{ ml}$$

Tabela III G6

Experiência A.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,69	409,50	0,0836
10,00	3,49	410,00	0,1326
10,50	3,34	410,50	0,1876
11,00	3,24	411,00	0,2365
11,50	3,16	411,50	0,2846
12,00	3,08	412,00	0,3426
12,50	3,01	412,50	0,4031
13,00	2,96	413,00	0,4528
13,50	2,92	413,50	0,4971
14,00	2,86	414,00	0,5714
14,50	2,82	414,50	0,6273
15,00	2,79	415,00	0,6730
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,73	416,00	0,7746
16,50	2,70	416,50	0,8310
17,00	2,68	417,00	0,8712
17,50	2,66	417,50	0,9134
18,00	2,63	418,00	0,9798
18,50	2,61	418,50	1,0273
19,00	2,58	419,00	1,1020
19,50	2,56	419,50	1,1554
20,00	2,55	420,00	1,1837

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,164 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,66 \text{ ml}$$

Tabela III G7

Experiência A.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,67	409,50	0,0875
10,00	3,45	410,00	0,1454
10,50	3,29	410,50	0,2105
11,00	3,18	411,00	0,2715
11,50	3,09	411,50	0,3344
12,00	3,01	412,00	0,4026
12,50	2,95	412,50	0,4628
13,00	2,90	413,00	0,5200
13,50	2,85	413,50	0,5840
14,00	2,81	414,00	0,6412
14,50	2,76	414,50	0,7203
15,00	2,72	415,00	0,7907
15,50	2,69	415,50	0,8483
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,61	417,00	1,0236
17,50	2,59	417,50	1,0731
18,00	2,56	418,00	1,1512
18,50	2,54	418,50	1,2070
19,00	2,52	419,00	1,2653
19,50	2,50	419,50	1,3265
20,00	2,48	420,00	1,3907

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,396 \quad e \quad V_1 = 8,84 \text{ ml}$$

Tabela III G8

Experiência A.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,74	409,50	0,0745
10,00	3,51	410,00	0,1267
10,50	3,36	410,50	0,1792
11,00	3,24	411,00	0,2365
11,50	3,14	411,50	0,2981
12,00	3,07	412,00	0,3506
12,50	3,01	412,50	0,4031
13,00	2,95	413,00	0,4634
13,50	2,90	413,50	0,5205
14,00	2,85	414,00	0,5848
14,50	2,81	414,50	0,6420
15,00	2,77	415,00	0,7047
15,50	2,74	415,50	0,7561
16,00	2,70	416,00	0,8300
16,50	2,68	416,50	0,8702
17,00	2,65	417,00	0,9335
17,50	2,62	417,50	1,0015
18,00	2,59	418,00	1,0744
18,50	2,57	418,50	1,1264
19,00	2,55	419,00	1,1810
19,50	2,53	419,50	1,2380
20,00	2,51	420,00	1,2980

$$f_{H^+}_{op} = 1,300 \quad e \quad V_1 = 8,98 \text{ ml}$$

Tabela III G9

Experiência A.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,71	409,50	0,0798
10,00	3,47	410,00	0,1389
10,50	3,32	410,50	0,1964
11,00	3,21	411,00	0,2534
11,50	3,12	411,50	0,3121
12,00	3,05	412,00	0,3672
12,50	2,98	412,50	0,4320
13,00	2,93	413,00	0,4852
13,50	2,88	413,50	0,5451
14,00	2,84	414,00	0,5984
14,50	2,80	414,50	0,6570
15,00	2,76	415,00	0,7212
15,50	2,73	415,50	0,7737
16,00	2,69	416,00	0,8493
16,50	2,67	416,00	0,8904
17,00	2,64	417,00	0,9553
17,50	2,62	417,50	1,0015
18,00	2,59	418,00	1,0744
18,50	2,57	418,50	1,1264
19,00	2,55	419,00	1,1810
19,50	2,53	419,50	1,2380
20,00	2,51	420,00	1,2980

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,266 \quad e \quad V_1 = 8,72 \text{ ml}$$

Tabela III G10

Experiência A.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,77	408,50	0,0693
9,00	3,51	409,00	0,1264
9,50	3,34	409,50	0,1871
10,00	3,22	410,00	0,2470
10,50	3,12	410,50	0,3114
11,00	3,05	411,00	0,3663
11,50	2,98	411,50	0,4309
12,00	2,83	412,00	0,4840
12,50	2,87	412,50	0,5564
13,00	2,83	413,00	0,6108
13,50	2,79	413,50	0,6706
14,00	2,75	414,00	0,7362
14,50	2,71	414,50	0,8082
15,00	2,69	415,00	0,8473
15,50	2,65	415,50	0,9302
16,00	2,63	416,00	0,9752
16,50	2,61	416,50	1,0224
17,00	2,58	417,00	1,0968
17,50	2,56	417,50	1,1499
18,00	2,53	418,00	1,2336
18,50	2,52	418,50	1,2638
19,00	2,50	419,00	1,3250
19,50	2,48	419,50	1,3891
20,00	2,46	420,00	1,4563

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,328 \quad e \quad V_1 = 7,93 \text{ ml}$$

Tabela III G11

Experiência A.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,78	408,50	0,0678
9,00	3,54	409,00	0,1180
9,50	3,38	409,50	0,1707
10,00	3,26	410,00	0,2253
10,50	3,17	410,50	0,2775
11,00	3,09	411,00	0,3340
11,50	3,03	411,50	0,3840
12,00	2,97	412,00	0,4414
12,50	2,92	412,50	0,4960
13,00	2,88	413,00	0,5444
13,50	2,84	413,50	0,5977
14,00	2,80	414,00	0,6561
14,50	2,77	414,00	0,7040
15,00	2,74	415,00	0,7552
15,50	2,71	415,00	0,8102
16,00	2,68	416,00	0,8691
16,50	2,66	416,50	0,9112
17,00	2,63	417,00	0,9775
17,50	2,61	417,50	1,0248
18,00	2,59	418,00	1,0744
18,50	2,57	418,50	1,1264
19,00	2,55	419,00	1,1810
19,50	2,53	419,50	1,2380
20,00	2,51	420,00	1,2980

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,181 \quad e \quad V_1 = 7,86 \text{ ml}$$

Tabela III G12

Experiência A.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles/l}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,70	409,50	0,0817
10,00	3,44	410,00	0,1488
10,50	3,27	410,50	0,2204
11,00	3,15	411,00	0,2910
11,50	3,06	411,50	0,3584
12,00	2,98	412,00	0,4314
12,50	2,91	412,50	0,5074
13,00	2,86	413,00	0,5701
13,50	2,81	413,50	0,6404
14,00	2,76	414,00	0,7194
14,50	2,72	414,50	0,7898
15,00	2,69	415,00	0,8473
15,50	2,65	415,50	0,9302
16,00	2,62	416,00	0,9980
16,50	2,59	416,50	1,0705
17,00	2,56	417,00	1,1485
17,50	2,54	417,50	1,2041
18,00	2,52	418,00	1,2623
18,50	2,50	418,50	1,3234
19,00	2,47	419,00	1,4197
19,50	2,45	419,50	1,4884
20,00	2,43	420,00	1,5604

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,564 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,93 \text{ ml}$$

Tabela III G13

Experiência A.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,54	409,50	0,1181
10,00	3,24	410,00	0,2360
10,50	3,05	410,50	0,3658
11,00	2,92	411,00	0,4941
11,50	2,82	411,50	0,6228
12,00	2,73	412,00	0,7672
12,50	2,66	412,50	0,9024
13,00	2,60	413,00	1,0374
13,50	2,55	413,50	1,1654
14,00	2,50	414,00	1,3092
14,50	2,46	414,50	1,4372
15,00	2,43	415,00	1,5420
15,50	2,39	415,50	1,6926
16,00	2,36	416,00	1,8160
16,50	2,33	416,50	1,9481
17,00	2,30	417,00	2,0900
17,50	2,28	417,50	2,1910
18,00	2,25	418,00	2,3506
18,50	2,23	418,50	2,4643
19,00	2,21	419,00	2,5835
19,50	2,19	419,50	2,7085
20,00	2,17	420,00	2,8395

$$f_{H_{op}^+} = 2,976 \quad e \quad V_1 = 9,13 \text{ ml}$$

Tabela III G14

Experiência A.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,55	409,50	0,1154
10,00	3,24	410,00	0,2360
10,50	3,06	410,50	0,3575
11,00	2,93	411,00	0,4828
11,50	2,82	411,50	0,6228
12,00	2,74	412,00	0,7497
12,50	2,67	412,50	0,8820
13,00	2,61	413,00	1,0138
13,50	2,56	413,50	1,1088
14,00	2,52	414,00	1,2502
14,50	2,47	414,50	1,4045
15,00	2,44	415,00	1,5067
15,50	2,40	415,50	1,6541
16,00	2,37	416,00	1,7745
16,50	2,34	416,50	1,9037
17,00	2,31	417,00	2,0423
17,50	2,29	417,50	2,1412
18,00	2,26	418,00	2,2971
18,50	2,24	418,50	2,4082
19,00	2,22	419,00	2,5247
19,50	2,20	419,50	2,6469
20,00	2,18	420,00	2,7750

$$f_{H^+}_{op} = 2,893 \quad e \quad V_1 = 9,12 \text{ ml}$$

Tabela III G15

Experiência A.15 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,57	409,50	0,1102
10,00	3,25	410,00	0,2305
10,50	3,07	410,50	0,3494
11,00	2,93	411,00	0,4829
11,50	2,83	411,50	0,6086
12,00	2,75	412,00	0,7326
12,50	2,68	412,50	0,8618
13,00	2,62	413,00	0,9907
13,50	2,57	413,50	1,1130
14,00	2,52	414,00	1,2502
14,50	2,48	414,50	1,3725
15,00	2,44	415,00	1,5067
15,50	2,41	415,50	1,6165
16,00	2,37	416,00	1,7745
16,50	2,34	416,50	1,9037
17,00	2,31	417,00	2,0423
17,50	2,29	417,50	2,1412
18,00	2,26	418,00	2,2971
18,50	2,24	418,50	2,4082
19,00	2,22	419,00	2,5247
19,50	2,20	419,50	2,6469
20,00	2,18	420,00	2,7750

$$f_{H_{op}^+} = 2,820 \quad e \quad V_1 = 9,09 \text{ ml}$$

Tabela III G16 - Amostra Tipo "B"

Experiência B.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,70	409,50	0,0817
10,00	3,49	410,00	0,1326
10,50	3,35	410,50	0,1834
11,00	3,24	411,00	0,2365
11,50	3,15	411,50	0,2913
12,00	3,08	412,00	0,3427
12,50	3,02	412,50	0,3940
13,00	2,97	413,00	0,4425
13,50	2,92	413,50	0,4971
14,00	2,87	414,00	0,5585
14,50	2,84	414,50	0,5991
15,00	2,80	415,00	0,6577
15,50	2,77	415,50	0,7056
16,00	2,74	416,00	0,7570
16,50	2,71	416,50	0,8121
17,00	2,69	417,00	0,8514
17,50	2,66	417,50	0,9134
18,00	2,64	418,00	0,9576
18,50	2,62	418,50	1,0040
19,00	2,60	419,00	1,0525
19,50	2,58	419,50	1,1034
20,00	2,56	420,00	1,1567

$$f_{H_{op}}^+ = 1,131 \quad e \quad V_1 = 8,63 \text{ ml}$$

Tabela III G17

Experiência B.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,74	409,50	0,045
10,00	3,53	410,00	0,1210
10,50	3,38	410,50	0,1711
11,00	3,27	411,00	0,2207
11,50	3,19	411,50	0,2657
12,00	3,12	412,00	0,3125
12,50	3,06	412,50	0,3592
13,00	3,00	413,00	0,4130
13,50	2,95	413,50	0,4640
14,00	2,91	414,00	0,5093
14,50	2,87	414,50	0,5591
15,00	2,84	415,00	0,5998
15,50	2,80	415,50	0,6585
16,00	2,77	416,00	0,7064
16,50	2,75	416,50	0,7406
17,00	2,72	417,00	0,7945
17,50	2,70	417,50	0,8330
18,00	2,67	418,00	0,8936
18,50	2,65	418,50	0,9370
19,00	2,63	419,00	0,9822
19,50	2,61	419,50	1,0297
20,00	2,59	420,00	1,0795

$$f_{H_{op}}^+ = 1,063 \quad e \quad V_1 = 8,72 \text{ ml}$$

Tabela III G18

Experiência B.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,66	409,50	0,0896
10,00	3,46	410,00	0,1421
10,50	3,32	410,50	0,1964
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	3,13	411,50	0,3050
12,00	3,07	412,00	0,3506
12,50	3,01	412,50	0,4031
13,00	2,96	413,00	0,4528
13,50	2,91	413,50	0,5087
14,00	2,87	414,00	0,5585
14,50	2,83	414,50	0,6131
15,00	2,79	415,00	0,6730
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,73	416,00	0,7746
16,50	2,70	416,50	0,8310
17,00	2,68	417,00	0,8712
17,50	2,65	417,50	0,9346
18,00	2,63	418,00	0,9799
18,50	2,61	418,50	1,0273
19,00	2,59	419,00	1,0770
19,50	2,57	419,50	1,1291
20,00	2,55	420,00	1,1837

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,157 \quad e \quad V_1 = 8,64 \text{ ml}$$

Tabela III G19

Experiência B.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,68	409,50	0,0865
10,00	3,49	410,00	0,1326
10,50	3,35	410,50	0,1833
11,00	3,25	411,00	0,2311
11,50	3,17	411,50	0,2782
12,00	3,09	412,00	0,3349
12,50	3,04	412,50	0,3762
13,00	2,98	413,00	0,4324
13,50	2,93	413,50	0,4858
14,00	2,89	414,00	0,5333
14,50	2,85	414,50	0,5855
15,00	2,82	415,00	0,6281
15,50	2,78	415,50	0,6895
16,00	2,76	416,00	0,7230
16,50	2,73	416,50	0,7755
17,00	2,70	417,00	0,8320
17,50	2,68	417,50	0,8723
18,00	2,65	418,00	0,9357
18,50	2,63	418,50	0,9810
19,00	2,61	419,00	1,0285
19,50	2,59	419,50	1,0783
20,00	2,57	420,00	1,1304

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,107 \quad e \quad V_1 = 8,66 \text{ ml}$$

Tabela III G20

Experiência B.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,74	409,50	0,0745
10,00	3,55	410,00	0,1155
10,50	3,41	410,50	0,1597
11,00	3,31	411,00	0,2013
11,50	3,22	411,50	0,2480
12,00	3,15	412,00	0,2916
12,50	3,09	412,50	0,3353
13,00	3,04	413,00	0,3767
13,50	2,99	413,50	0,4231
14,00	2,95	414,00	0,4645
14,50	2,91	414,50	0,5100
15,00	2,88	415,00	0,5470
15,50	2,85	415,50	0,5870
16,00	2,82	416,00	0,6296
16,50	2,79	416,50	0,6755
17,00	2,76	417,00	0,7246
17,50	2,74	417,50	0,7597
18,00	2,71	418,00	0,8150
18,50	2,69	418,50	0,8545
19,00	2,67	419,00	0,8958
19,50	2,65	419,50	0,9391
20,00	2,63	420,00	0,9845

$$f_{H_{op}^+} = 0,962 \quad e \quad V_1 = 8,65 \text{ ml}$$

Tabela III G21

Experiência B.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,70	409,50	0,0817
10,00	3,51	410,00	0,1267
10,50	3,37	410,50	0,1751
11,00	3,27	411,00	0,2207
11,50	3,19	411,50	0,2657
12,00	3,11	412,00	0,3198
12,50	3,05	412,50	0,3676
13,00	3,00	413,00	0,4130
13,50	2,95	413,50	0,4640
14,00	2,91	414,00	0,5093
14,50	2,87	414,50	0,5591
15,00	2,84	415,00	0,5998
15,50	2,81	415,50	0,6435
16,00	2,78	416,00	0,6904
16,50	2,75	416,50	0,7406
17,00	2,72	417,00	0,7946
17,50	2,70	417,50	0,8330
18,00	2,67	418,00	0,8936
18,50	2,65	418,50	0,9370
19,00	2,63	419,00	0,9822
19,50	2,61	419,50	1,0297
20,00	2,59	420,00	1,0795

$$f_{H_{op}^+} = 1,053 \quad e \quad V_1 = 8,63 \text{ ml}$$

Tabela III G22

Experiência B.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,83	409,50	0,0605
10,00	3,63	410,00	0,0961
10,50	3,49	410,50	0,1328
11,00	3,38	411,00	0,1713
11,50	3,30	411,50	0,2062
12,00	3,22	412,00	0,2482
12,50	3,16	412,50	0,2854
13,00	3,10	413,00	0,3280
13,50	3,05	413,50	0,3685
14,00	3,01	414,00	0,4046
14,50	2,87	414,50	0,4441
15,00	2,93	415,00	0,4876
15,50	2,90	415,50	0,5231
16,00	2,87	416,00	0,5611
16,50	2,84	416,50	0,6020
17,00	2,81	417,00	0,6458
17,50	2,79	417,50	0,6771
18,00	2,76	418,00	0,7264
18,50	2,74	418,50	0,7615
19,00	2,72	419,00	0,7984
19,50	2,70	419,50	0,8370
20,00	2,68	420,00	0,8775

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,870 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,77 \text{ ml}$$

Tabela III G23

Experiência B.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,60	409,50	0,1028
10,00	3,43	410,00	0,1523
10,50	3,29	410,50	0,2105
11,00	3,19	411,00	0,2653
11,50	3,11	411,50	0,3194
12,00	3,03	412,00	0,3845
12,50	2,98	412,50	0,4320
13,00	2,92	413,00	0,4965
13,50	2,88	413,50	0,5451
14,00	2,83	414,00	0,6123
14,50	2,80	414,50	0,6570
15,00	2,76	415,00	0,7212
15,50	2,73	415,50	0,7737
16,00	2,69	416,00	0,8493
16,50	2,66	416,50	0,9112
17,00	2,63	417,00	0,9775
17,50	2,61	417,50	1,0248
18,00	2,58	418,00	1,0994
18,50	2,56	418,50	1,1526
19,00	2,54	419,00	1,2084
19,50	2,52	419,50	1,2669
20,00	2,50	420,00	1,3281

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,292 \quad e \quad V_1 = 8,69 \text{ ml}$$

Tabela III G24

Experiência B.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,58	409,50	0,1077
10,00	3,39	410,00	0,1670
10,50	3,26	410,50	0,2256
11,00	3,16	411,00	0,2843
11,50	3,08	411,50	0,3423
12,00	3,00	412,00	0,4120
12,50	2,94	412,50	0,4736
13,00	2,89	413,00	0,5320
13,50	2,84	413,50	0,5977
14,00	2,80	414,00	0,6561
14,50	2,77	414,50	0,7039
15,00	2,73	415,00	0,7727
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,61	417,00	1,0236
17,50	2,59	417,50	1,0731
18,00	2,56	418,00	1,1512
18,50	2,54	418,50	1,2070
19,00	2,52	419,00	1,2653
19,50	2,50	419,50	1,3265
20,00	2,48	420,00	1,3907

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,356 \quad e \quad V_1 = 8,61 \text{ ml}$$

Tabela III G25

Experiência B.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,66	409,50	0,0896
10,00	3,46	410,00	0,1421
10,50	3,32	410,50	0,1965
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	3,13	411,50	0,3050
12,00	3,06	412,00	0,3588
12,50	3,00	412,50	0,4125
13,00	2,94	413,00	0,4742
13,50	2,90	413,50	0,5205
14,00	2,85	414,00	0,5848
14,50	2,81	414,50	0,6420
15,00	2,78	415,00	0,6887
15,50	2,75	415,50	0,7389
16,00	2,72	416,00	0,7926
16,50	2,69	416,50	0,8503
17,00	2,66	417,00	0,9123
17,50	2,63	417,50	0,9787
18,00	2,61	418,00	1,0260
18,50	2,59	418,50	1,0757
19,00	2,57	419,00	1,1277
19,50	2,55	419,50	1,1823
20,00	2,53	420,00	1,2395

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,219 \quad e \quad V_1 = 8,70 \text{ ml}$$

Tabela III G26

Experiência B.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,69	409,50	0,0836
10,00	3,48	410,00	0,1357
10,50	3,34	410,50	0,1876
11,00	3,23	411,00	0,2420
11,50	3,14	411,50	0,2981
12,00	3,06	412,00	0,3588
12,50	3,00	412,50	0,4125
13,00	2,94	413,00	0,4742
13,50	2,90	413,50	0,5205
14,00	2,85	414,00	0,5848
14,50	2,81	414,50	0,6420
15,00	2,78	415,00	0,6887
15,50	2,74	415,50	0,7561
16,00	2,71	416,00	0,8111
16,50	2,68	416,50	0,8702
17,00	2,66	417,00	0,9123
17,50	2,63	417,50	0,9787
18,00	2,61	418,00	1,0260
18,50	2,59	418,50	1,0757
19,00	2,57	419,00	1,1277
19,50	2,55	419,50	1,1823
20,00	2,53	420,00	1,2395

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,229$$

$$e \quad V_1 = 8,79 \text{ ml}$$

Tabela III G27

Experiência B.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,92	409,00	0,0492
9,50	3,59	409,50	0,1052
10,00	3,39	410,00	0,1670
10,50	3,26	410,50	0,2256
11,00	3,16	411,00	0,2843
11,50	3,07	411,50	0,3502
12,00	3,00	412,00	0,4120
12,50	2,94	412,50	0,4736
13,00	2,89	413,00	0,5320
13,50	2,85	413,50	0,5841
14,00	2,80	414,00	0,6561
14,50	2,76	414,50	0,7203
15,00	2,73	415,00	0,7727
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,61	417,00	1,0236
17,50	2,59	417,50	1,0731
18,00	2,57	418,00	1,1250
18,50	2,55	418,50	1,1795
19,00	2,53	419,00	1,2365
19,50	2,50	419,50	1,3266
20,00	2,48	420,00	1,3907

$$f_{H_{op}}^+ = 1,342$$

e

$$V_1 = 8,61 \text{ ml}$$

Tabela III G28

Experiência B.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,82	409,00	0,0620
9,50	3,48	409,50	0,1356
10,00	3,28	410,00	0,2152
10,50	3,14	410,50	0,2974
11,00	3,03	411,00	0,3835
11,50	2,95	411,50	0,4617
12,00	2,87	412,00	0,5557
12,50	2,81	412,50	0,6389
13,00	2,75	413,00	0,7344
13,50	2,71	413,50	0,8062
14,00	2,66	414,00	0,9057
14,50	2,62	414,50	0,9943
15,00	2,59	415,00	1,0667
15,50	2,56	415,50	1,1444
16,00	2,52	416,00	1,2563
16,50	2,50	416,50	1,3171
17,00	2,47	417,00	1,4130
17,50	2,44	417,50	1,5158
18,00	2,42	418,00	1,5892
18,50	2,40	418,50	1,6661
19,00	2,38	419,00	1,7467
19,50	2,36	419,50	1,8312
20,00	2,34	420,00	1,9198

$$f_{H_{op}^+} = 1,880$$

e

$$V_1 = 8,71 \text{ ml}$$

Tabela III G29

Experiência B.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,83	409,00	0,0605
9,50	3,49	409,50	0,1325
10,00	3,28	410,00	0,2152
10,50	3,15	410,50	0,2906
11,00	3,04	411,00	0,3748
11,50	2,95	411,50	0,4617
12,00	2,88	412,00	0,5431
12,50	2,82	412,50	0,6243
13,00	2,76	413,00	0,7177
13,50	2,72	413,50	0,7880
14,00	2,67	414,00	0,8851
14,50	2,63	414,50	0,9717
15,00	2,60	415,00	1,0424
15,50	2,57	415,50	1,1183
16,00	2,53	416,00	1,2277
16,50	2,51	416,50	1,2871
17,00	2,48	417,00	1,3808
17,50	2,45	417,50	1,4813
18,00	2,43	418,00	1,5530
18,50	2,40	418,50	1,6661
19,00	2,38	419,00	1,7467
19,50	2,36	419,50	1,8312
20,00	2,34	420,00	1,9198

$$f_{\text{H}^+}^{\text{op}} = 1,849 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,70 \text{ ml}$$

Tabela III G30

Experiência B.15 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,70	409,00	0,0816
9,50	3,38	409,50	0,1707
10,00	3,18	410,00	0,2709
10,50	3,06	410,50	0,3575
11,00	2,94	411,00	0,4719
11,50	2,85	411,50	0,5812
12,00	2,78	412,00	0,6837
12,50	2,72	412,50	0,7860
13,00	2,67	413,00	0,8830
13,50	2,62	413,50	0,9920
14,00	2,57	414,00	1,1143
14,50	2,54	414,50	1,1954
15,00	2,50	415,00	1,3123
15,50	2,46	415,50	1,4407
16,00	2,43	416,00	1,5456
16,50	2,41	416,50	1,6204
17,00	2,38	417,00	1,7383
17,50	2,35	417,50	1,8650
18,00	2,33	418,00	1,9551
18,50	2,30	418,50	2,0974
19,00	2,29	419,00	2,1489
19,50	2,26	419,50	2,3053
20,00	2,24	420,00	2,4168

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 2,321$$

e

$$V_1 = 8,71 \text{ ml}$$

Tabela III G31 - Amostra Tipo "C"

Experiência C.1 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,92	408,50	0,0491
9,00	3,72	409,00	0,0780
9,50	3,55	409,50	0,1154
10,00	3,44	410,00	0,1488
10,50	3,35	410,50	0,1833
11,00	3,26	411,00	0,2258
11,50	3,18	411,50	0,2718
12,00	3,14	412,00	0,2985
12,50	3,08	412,50	0,3431
13,00	3,03	413,00	0,3854
13,50	3,00	413,50	0,4135
14,00	2,95	414,00	0,4645
14,50	2,92	414,50	0,4983
15,00	2,88	415,00	0,5471
15,50	2,84	415,50	0,6006
16,00	2,81	416,00	0,6443
16,50	2,77	416,50	0,7073
17,00	2,77	417,00	0,7415
17,50	2,73	417,50	0,7774
18,00	2,71	418,00	0,8150
18,50	2,68	418,50	0,8744
19,00	2,66	419,00	0,9167
19,50	2,64	419,50	0,9610
20,00	2,62	420,00	1,0075

$$f_{H_{op}}^+ = 0,920$$

$$e \quad V_1 = 8,22 \text{ ml}$$

Tabela III G32

Experiência C.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,98	408,50	0,0427
9,00	3,74	409,00	0,0744
9,50	3,56	409,50	0,1128
10,00	3,45	410,00	0,1454
10,50	3,34	410,50	0,1876
11,00	3,25	411,00	0,2311
11,50	3,18	411,50	0,2718
12,00	3,13	412,00	0,3054
12,50	3,07	412,50	0,3511
13,00	3,02	413,00	0,3944
13,50	2,98	413,50	0,4330
14,00	2,94	414,00	0,4753
14,50	2,90	414,50	0,5218
15,00	2,86	415,00	0,5728
15,50	2,83	415,50	0,6145
16,00	2,80	416,00	0,6593
16,50	2,76	416,50	0,7238
17,00	2,74	417,00	0,7588
17,50	2,72	417,50	0,7955
18,00	2,70	418,00	0,8340
18,50	2,67	418,50	0,8947
19,00	2,64	419,00	0,9598
19,50	2,62	419,50	1,0063
20,00	2,60	420,00	1,0550

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 0,937$$

e

$$V_1 = 8,17 \text{ ml}$$

Tabela III G33

Experiência C.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,97	408,50	0,0437
9,00	3,73	409,00	0,0761
9,50	3,55	409,50	0,1154
10,00	3,45	410,00	0,1455
10,50	3,35	410,50	0,1833
11,00	3,24	411,00	0,2365
11,50	3,17	411,50	0,2782
12,00	3,12	412,00	0,3125
12,50	3,06	412,50	0,3593
13,00	3,02	413,00	0,3944
13,50	2,99	413,50	0,4231
14,00	2,93	414,00	0,4864
14,50	2,89	414,50	0,5340
15,00	2,87	415,00	0,5598
15,50	2,81	415,50	0,6435
16,00	2,78	416,00	0,6904
16,50	2,76	416,40	0,7238
17,00	2,74	417,00	0,7588
17,50	2,71	417,50	0,8140
18,00	2,68	418,00	0,8733
18,50	2,66	418,50	0,9155
19,00	2,64	419,00	0,9598
19,50	2,62	419,50	1,0063
20,00	2,59	420,00	1,0795

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,954$$

e

$$V_1 = 8,12 \text{ ml}$$

Tabela III G34

Experiência C.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,84	409,00	0,0591
9,50	3,63	409,50	0,0960
10,00	3,52	410,00	0,1238
10,50	3,40	410,50	0,1634
11,00	3,32	411,00	0,1967
11,50	3,23	411,50	0,2423
12,00	3,17	412,00	0,2785
12,50	3,12	412,50	0,3129
13,00	3,06	413,00	0,3597
13,50	3,02	413,50	0,3949
14,00	2,98	414,00	0,4335
14,50	2,94	414,50	0,4759
15,00	2,90	415,00	0,5224
15,50	2,87	415,50	0,5605
16,00	2,85	416,00	0,5876
16,50	2,83	416,50	0,6160
17,00	2,80	417,00	0,6610
17,50	2,78	417,50	0,6928
18,00	2,75	418,00	0,7433
18,50	2,72	418,50	0,7974
19,00	2,70	419,00	0,8260
19,50	2,68	419,50	0,8764
20,00	2,66	420,00	0,9188

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 0,836 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,23 \text{ ml}$$

Tabela III G35

Experiência C.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_l
9,00	3,82	409,00	0,0620
9,50	3,60	409,50	0,1028
10,00	3,42	410,00	0,1558
10,50	3,29	410,50	0,2105
11,00	3,16	411,00	0,2843
11,50	3,08	411,50	0,3422
12,00	3,02	412,00	0,3934
12,50	2,95	412,50	0,4628
13,00	2,90	413,00	0,5200
13,50	2,84	413,50	0,5977
14,00	2,80	414,00	0,6561
14,50	2,77	414,50	0,7039
15,00	2,74	415,00	0,7552
15,50	2,70	415,50	0,8300
16,00	2,66	416,00	0,9101
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,62	417,00	1,0003
17,50	2,60	417,50	1,0487
18,00	2,58	418,00	1,0994
18,50	2,55	418,50	1,1795
19,00	2,53	419,00	1,2365
19,50	2,51	419,50	1,2963
20,00	2,49	420,00	1,3591

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,314$$

e

$$V_l = 8,63 \text{ ml}$$

Tabela III G36

Experiência C.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,83	409,00	0,0605
9,50	3,62	409,50	0,0982
10,00	3,50	410,00	0,1296
10,50	3,38	410,50	0,1711
11,00	3,31	411,00	0,2013
11,50	3,20	411,50	0,2596
12,00	3,16	412,00	0,2850
12,50	3,11	412,50	0,3202
13,00	3,05	413,00	0,3680
13,50	3,00	413,50	0,4135
14,00	2,96	414,00	0,4540
14,50	2,93	414,50	0,4870
15,00	2,89	415,00	0,5346
15,50	2,86	415,50	0,5735
16,00	2,84	416,00	0,6013
16,50	2,82	416,50	0,6304
17,00	2,80	417,00	0,6610
17,50	2,78	417,50	0,6928
18,00	2,76	418,00	0,7264
18,50	2,74	418,50	0,7615
19,00	2,72	419,00	0,7984
19,50	2,70	419,50	0,8370
20,00	2,68	420,00	0,8775

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 0,815 \quad e \quad V_1 = 8,17 \text{ ml}$$

Tabela III G37

Experiência C.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,88	409,00	0,0539
9,50	3,67	409,50	0,0875
10,00	3,52	410,00	0,1238
10,50	3,43	410,50	0,1525
11,00	3,34	411,00	0,1878
11,50	3,24	411,50	0,2368
12,00	3,18	412,00	0,2722
12,50	3,13	412,50	0,3058
13,00	3,08	413,00	0,3435
13,50	3,04	413,50	0,3771
14,00	3,00	414,00	0,4140
14,50	2,96	414,50	0,4545
15,00	2,93	415,00	0,4876
15,50	2,90	415,50	0,5231
16,00	2,87	416,00	0,5611
16,50	2,84	416,50	0,6020
17,00	2,81	417,00	0,6458
17,50	2,78	417,50	0,6928
18,00	2,76	418,00	0,7264
18,50	2,74	418,50	0,7615
19,00	2,72	419,00	0,7984
19,50	2,70	419,50	0,8370
20,00	2,68	420,00	0,8775

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,818$$

$$e \quad V_1 = 8,33 \text{ ml}$$

Tabela III G38

Experiência C.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,78	409,00	0,0678
9,50	3,50	409,50	0,1295
10,00	3,35	410,00	0,1831
10,50	3,20	410,50	0,2590
11,00	3,12	411,00	0,3118
11,50	3,04	411,50	0,3753
12,00	2,93	412,00	0,4840
12,50	2,88	412,50	0,5438
13,00	2,84	413,00	0,5970
13,50	2,78	413,50	0,6862
14,00	2,74	414,00	0,7533
14,50	2,70	414,50	0,8270
15,00	2,67	415,00	0,8872
15,50	2,65	415,50	0,9302
16,00	2,63	416,00	0,9752
16,50	2,60	416,50	1,0462
17,00	2,57	417,00	1,1223
17,50	2,54	417,50	1,2041
18,00	2,51	418,00	1,2917
18,50	2,50	418,50	1,3234
19,00	2,48	419,00	1,3874
19,50	2,46	419,50	1,4545
20,00	2,45	420,00	1,4902

$$f_{\text{H}^+}^{\text{op}} = 1,450$$

e

$$V_1 = 8,48 \text{ ml}$$

Tabela III G39

Experiência C.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,90	409,00	0,0515
9,50	3,68	409,50	0,0855
10,00	3,53	410,00	0,1210
10,50	3,44	410,50	0,1490
11,00	3,34	411,00	0,1878
11,50	3,23	411,50	0,2423
12,00	3,17	412,00	0,2785
12,50	3,12	412,50	0,3130
13,00	3,07	413,00	0,3515
13,50	3,03	413,50	0,3860
14,00	3,00	414,00	0,4140
14,50	2,95	414,50	0,4651
15,00	2,92	415,00	0,4990
15,50	2,88	415,50	0,5477
16,00	2,86	416,00	0,5742
16,50	2,83	416,50	0,6160
17,00	2,79	417,00	0,6763
17,50	2,77	417,50	0,7090
18,00	2,75	418,00	0,7433
18,50	2,73	418,50	0,7793
19,00	2,70	419,00	0,8360
19,50	2,68	419,50	0,8764
20,00	2,66	420,00	0,9188

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,870 \quad e \quad V_1 = 8,61 \text{ ml}$$

Tabela III G40

Experiência C.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a \equiv 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,93	408,50	0,0480
9,00	3,66	409,00	0,0895
9,50	3,54	409,50	0,1181
10,00	3,38	410,00	0,1710
10,50	3,30	410,50	0,2057
11,00	3,22	411,00	0,2476
11,50	3,14	411,50	0,2981
12,00	3,08	412,00	0,3427
12,50	3,03	412,50	0,3850
13,00	2,98	413,00	0,4324
13,50	2,95	413,50	0,4640
14,00	2,92	414,00	0,4977
14,50	2,88	414,50	0,5464
15,00	2,84	415,00	0,6000
15,50	2,81	415,50	0,6435
16,00	2,78	416,00	0,6904
16,50	2,75	416,50	0,7406
17,00	2,73	417,00	0,7765
17,50	2,70	417,50	0,8330
18,00	2,68	418,00	0,8733
18,50	2,66	418,50	0,9155
19,00	2,64	419,00	0,9598
19,50	2,62	419,50	1,0063
20,00	2,60	420,00	1,0550

$$f_{H_{op}}^+ = 0,973$$

$$e \quad V_1 = 8,16 \text{ ml}$$

Tabela III G41

Experiência C.11 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,94	408,50	0,0470
9,00	3,67	409,00	0,0874
9,50	3,50	409,50	0,1295
10,00	3,37	410,00	0,1749
10,50	3,28	410,50	0,2154
11,00	3,20	411,00	0,2593
11,50	3,21	411,50	0,3121
12,00	3,04	412,00	0,3757
12,50	3,00	412,50	0,4125
13,00	2,95	413,00	0,4634
13,50	2,91	413,50	0,5087
14,00	2,87	414,00	0,5584
14,50	2,84	414,50	0,5991
15,00	2,80	415,00	0,6577
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,74	416,00	0,7570
16,50	2,71	416,50	0,8121
17,00	2,68	417,00	0,8712
17,50	2,65	417,50	0,9346
18,00	2,63	418,00	0,9799
18,50	2,61	418,50	1,0273
19,00	2,58	419,00	1,1021
19,50	2,56	419,50	1,1554
20,00	2,54	420,00	1,2113

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,102$$

e

$$V_1 = 8,25 \text{ ml}$$

Tabela III G42

Experiência C.12 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,93	408,50	0,0480
9,00	3,68	409,00	0,0854
9,50	3,51	409,50	0,1265
10,00	3,38	410,00	0,1710
10,50	3,30	410,50	0,2057
11,00	3,21	411,00	0,2534
11,50	3,13	411,50	0,3050
12,00	3,07	412,00	0,3506
12,50	3,01	412,50	0,4031
13,00	2,95	413,00	0,4634
13,50	2,92	413,50	0,4971
14,00	2,88	414,00	0,5457
14,50	2,85	414,50	0,5855
15,00	2,81	415,00	0,8427
15,50	2,77	415,50	0,7056
16,00	2,75	416,00	0,7397
16,50	2,73	416,50	0,7755
17,00	2,70	417,00	0,8320
17,50	2,68	417,50	0,8723
18,00	2,66	418,00	0,9145
18,50	2,64	418,50	0,9587
19,00	2,62	419,00	1,0051
19,50	2,60	419,50	1,0537
20,00	2,58	420,00	1,1047

$$f_{H_{op}^+} = 1,011 \quad e \quad V_1 = 8,10 \text{ ml}$$

Tabela III G.43

Experiência C.13 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,83	408,50	0,0604
9,00	3,56	409,00	0,1126
9,50	3,40	409,50	0,1630
10,00	3,27	410,00	0,2202
10,50	3,17	410,50	0,2775
11,00	3,10	411,00	0,3264
11,50	3,03	411,50	0,3840
12,00	2,97	412,00	0,4414
12,50	2,92	412,50	0,4960
13,00	2,86	413,00	0,5701
13,50	2,83	413,50	0,6116
14,00	2,78	414,00	0,6870
14,50	2,75	414,50	0,7371
15,00	2,72	415,00	0,7907
15,50	2,69	415,50	0,8483
16,00	2,65	416,00	0,9313
16,50	2,62	416,50	0,9991
17,00	2,60	417,00	1,0474
17,50	2,58	417,50	1,0981
18,00	2,56	418,00	1,1512
18,50	2,54	418,50	1,2069
19,00	2,52	419,00	1,2653
19,50	2,50	419,50	1,3265
20,00	2,48	420,00	1,3907

$$f_{H^+}_{op} = 1,279$$

$$e \quad V_1 = 8,10 \text{ ml}$$

Tabela III G44

Experiência C.14 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,85	408,50	0,0580
9,00	3,55	409,00	0,1153
9,50	3,41	409,50	0,1593
10,00	3,28	410,00	0,2152
10,50	3,17	410,50	0,2775
11,00	3,10	411,00	0,3264
11,50	3,04	411,50	0,3753
12,00	2,98	412,00	0,4314
12,50	2,92	412,50	0,4960
13,00	2,85	413,00	0,5834
13,50	2,83	413,50	0,6116
14,00	2,79	414,00	0,6714
14,50	2,76	414,50	0,7203
15,00	2,73	415,00	0,7727
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,66	416,00	0,9101
16,50	2,63	416,50	0,9764
17,00	2,61	417,00	1,0236
17,50	2,58	417,50	1,0981
18,00	2,56	418,00	1,1512
18,50	2,55	418,50	1,1795
19,00	2,53	419,00	1,2365
19,50	2,52	419,50	1,2668
20,00	2,50	420,00	1,3281

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,241$$

e

$$V_1 = 8,10 \text{ ml}$$

Tabela III G45

Experiência C.15 -- Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,091 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
8,50	3,87	408,50	0,0551
9,00	3,56	409,00	0,1126
9,50	3,42	409,50	0,1557
10,00	3,29	410,00	0,2102
10,50	3,18	410,50	0,2712
11,00	3,09	411,00	0,3340
11,50	3,04	411,50	0,3753
12,00	2,97	412,00	0,4414
12,50	2,90	412,50	0,5193
13,00	2,86	413,00	0,5701
13,50	2,82	413,50	0,6258
14,00	2,78	414,00	0,6870
14,50	2,76	414,50	0,7203
15,00	2,74	415,00	0,7552
15,50	2,72	415,50	0,7917
16,00	2,69	416,00	0,8493
16,50	2,66	416,50	0,9112
17,00	2,63	417,00	0,9775
17,50	2,60	417,50	1,0487
18,00	2,58	418,00	1,0994
18,50	2,56	418,50	1,1526
19,00	2,54	419,00	1,2084
19,50	2,52	419,50	1,2668
20,00	2,50	420,00	1,3281

$$f_{H_{op}^+} = 1,219$$

e

$$V_1 = 8,09 \text{ ml}$$

Tabela III G46

Experiência D.1 - Dados Iniciais

$$V_0 = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,73	409,50	0,0762
10,00	3,52	410,00	0,1238
10,50	3,38	410,50	0,1711
11,00	3,27	411,00	0,2207
11,50	3,19	411,50	0,2657
12,00	3,12	412,00	0,3125
12,50	3,05	412,50	0,3676
13,00	3,00	413,00	0,4130
13,50	2,94	413,50	0,4747
14,00	2,90	414,00	0,5212
14,50	2,86	414,50	0,5721
15,00	2,83	415,00	0,6138
15,50	2,80	415,50	0,6585
16,00	2,77	416,00	0,7064
16,50	2,74	416,50	0,7580
17,00	2,72	417,00	0,7946
17,50	2,69	417,50	0,8524
18,00	2,67	418,00	0,8936
18,50	2,65	418,50	0,9370
19,00	2,63	419,00	0,9822
19,50	2,60	419,50	1,0537
20,00	2,59	420,00	1,0795

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,061 \quad \text{e} \quad V_1 = 8,68 \text{ ml}$$

Tabela III G47

Experiência D.2 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,76	409,50	0,0711
10,00	3,55	410,00	0,1155
10,50	3,40	410,50	0,1634
11,00	3,29	411,00	0,2107
11,50	3,21	411,50	0,2537
12,00	3,14	412,00	0,2985
12,50	3,07	412,50	0,3511
13,00	3,02	413,00	0,3944
13,50	2,97	413,50	0,4430
14,00	2,93	414,00	0,4864
14,50	2,89	414,50	0,5340
15,00	2,86	415,00	0,5728
15,50	2,82	415,50	0,6289
16,00	2,79	416,00	0,6746
16,50	2,77	416,50	0,7073
17,00	2,74	417,00	0,7588
17,50	2,71	417,50	0,8140
18,00	2,69	418,00	0,8534
18,50	2,67	418,50	0,8947
19,00	2,65	419,00	0,9380
19,50	2,63	419,50	0,9834
20,00	2,61	420,00	1,0310

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,015$$

e

$$V_1 = 8,71 \text{ ml}$$

Tabela III G48

Experiência D.3 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,70	409,50	0,0817
10,00	3,49	410,00	0,1326
10,50	3,34	410,50	0,1876
11,00	3,23	411,00	0,2420
11,50	3,15	411,50	0,2913
12,00	3,08	412,00	0,3427
12,50	3,01	412,50	0,4031
13,00	2,96	413,00	0,4528
13,50	2,91	413,50	0,5087
14,00	2,87	414,00	0,5585
14,50	2,83	414,50	0,6131
15,00	2,80	415,00	0,6577
15,50	2,76	415,50	0,7220
16,00	2,73	416,00	0,7746
16,50	2,71	416,50	0,8121
17,00	2,68	417,00	0,8712
17,50	2,65	417,50	0,9346
18,00	2,63	418,00	0,9799
18,50	2,61	418,50	1,0273
19,00	2,59	419,00	1,0770
19,50	2,57	419,50	1,1291
20,00	2,55	420,00	1,1837

$$f_{H_{op}}^+ = 1,165 \quad e \quad V_1 = 8,71 \text{ ml}$$

Tabela III G49

Experiência D.4 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,99	409,00	0,0418
9,50	3,63	409,50	0,0960
10,00	3,42	410,00	0,1559
10,50	3,28	410,50	0,2154
11,00	3,17	411,00	0,2779
11,50	3,09	411,50	0,3345
12,00	3,01	412,00	0,4026
12,50	2,95	412,50	0,4628
13,00	2,90	413,00	0,5200
13,50	2,85	413,50	0,5841
14,00	2,80	414,00	0,6561
14,50	2,77	414,50	0,7040
15,00	2,73	415,00	0,7728
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,61	417,00	1,0236
17,50	2,59	417,50	1,0731
18,00	2,56	418,00	1,1512
18,50	2,54	418,50	1,2070
19,00	2,52	419,00	1,2653
19,50	2,50	419,50	1,3266
20,00	2,48	420,00	1,3907

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,367 \quad e \quad V_1 = 8,72 \text{ ml}$$

Tabela III G50

Experiência D.5 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,65	409,50	0,0917
10,00	3,44	410,00	0,1489
10,50	3,29	410,50	0,2105
11,00	3,18	411,00	0,2715
11,50	3,09	411,50	0,3345
12,00	3,02	412,00	0,3934
12,50	2,95	412,50	0,4628
13,00	2,90	413,00	0,5200
13,50	2,85	413,50	0,5841
14,00	2,81	414,00	0,6412
14,50	2,77	414,50	0,7040
15,00	2,74	415,00	0,7552
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,62	417,00	1,0003
17,50	2,60	417,50	1,0487
18,00	2,57	418,00	1,1251
18,50	2,55	418,50	1,1795
19,00	2,53	419,00	1,2365
19,50	2,51	419,50	1,2964
20,00	2,49	420,00	1,3591

$$f_{H_{op}}^+ = 1,341$$

e

$$V_1 = 8,74 \text{ ml}$$

Tabela III G51

Experiência D.6 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,50	3,65	409,50	0,0917
10,00	3,42	410,00	0,1559
10,50	3,28	410,50	0,2154
11,00	3,17	411,00	0,2779
11,50	3,08	411,50	0,3423
12,00	3,01	412,00	0,4026
12,50	2,95	412,50	0,4628
13,00	2,90	413,00	0,5200
13,50	2,85	413,50	0,5841
14,00	2,81	414,00	0,6412
14,50	2,77	414,50	0,7040
15,00	2,73	415,00	0,7728
15,50	2,70	415,50	0,8290
16,00	2,67	416,00	0,8894
16,50	2,64	416,50	0,9541
17,00	2,62	417,00	1,0003
17,50	2,59	417,50	1,0731
18,00	2,57	418,00	1,1251
18,50	2,55	418,50	1,1795
19,00	2,52	419,00	1,2653
19,50	2,50	419,50	1,3266
20,00	2,49	420,00	1,3591

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,344 \quad e \quad V_1 = 8,70 \text{ ml}$$

Tabela III G52

Experiência D.7 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,86	409,00	0,0564
9,50	3,57	409,50	0,1102
10,00	3,37	410,00	0,1749
10,50	3,23	410,50	0,2417
11,00	3,13	411,00	0,3047
11,50	3,04	411,50	0,3753
12,00	2,97	412,00	0,4414
12,50	2,91	412,50	0,5075
13,00	2,85	413,00	0,5834
13,50	2,81	413,50	0,6404
14,00	2,77	414,00	0,7031
14,50	2,73	414,50	0,7781
15,00	2,69	415,00	0,8473
15,50	2,66	415,50	0,9090
16,00	2,63	416,00	0,9752
16,50	2,60	416,50	1,0462
17,00	2,58	417,00	1,0968
17,50	2,55	417,50	1,1767
18,00	2,53	418,00	1,2336
18,50	2,50	418,50	1,3234
19,00	2,48	419,00	1,3874
19,50	2,46	419,50	1,4546
20,00	2,44	420,00	1,5250

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = 1,481 \quad e \quad V_1 = 8,67 \text{ ml}$$

Tabela III G53

Experiência D.8 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,88	409,00	0,0540
9,50	3,53	409,50	0,1208
10,00	3,35	410,00	0,1831
10,50	3,21	410,50	0,2531
11,00	3,10	411,00	0,3265
11,50	3,02	411,50	0,3930
12,00	2,95	412,00	0,4623
12,50	2,88	412,50	0,5438
13,00	2,83	413,00	0,6109
13,50	2,78	413,50	0,6862
14,00	2,74	414,00	0,7533
14,50	2,71	414,50	0,8082
15,00	2,67	415,00	0,8872
15,50	2,64	415,50	0,9518
16,00	2,61	416,00	1,0211
16,50	2,58	416,50	1,0955
17,00	2,56	417,00	1,1485
17,50	2,53	417,50	1,2321
18,00	2,51	418,00	1,2917
18,50	2,49	418,50	1,3542
19,00	2,47	419,00	1,4197
19,50	2,44	419,50	1,5231
20,00	2,43	420,00	1,5604

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,520 \quad e \quad V_1 = 8,60 \text{ ml}$$

Tabela III G54

Experiência D.9 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,97	409,00	0,0438
9,50	3,60	409,50	0,1029
10,00	3,39	410,00	0,1670
10,50	3,25	410,50	0,2308
11,00	3,14	411,00	0,2977
11,50	3,05	411,50	0,3667
12,00	2,98	412,00	0,4314
12,50	2,92	412,50	0,4960
13,00	2,87	413,00	0,5571
13,50	2,82	413,50	0,6258
14,00	2,78	414,00	0,6870
14,50	2,74	414,50	0,7543
15,00	2,70	415,00	0,8280
15,50	2,67	415,50	0,8883
16,00	2,64	416,00	0,9530
16,50	2,61	416,50	1,0224
17,00	2,58	417,00	1,0968
17,50	2,56	417,50	1,1499
18,00	2,54	418,00	1,2055
18,50	2,52	418,50	1,2638
19,00	2,50	419,00	1,3250
19,50	2,48	419,50	1,3891
20,00	2,46	420,00	1,4563

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 1,426$$

e

$$V_1 = 8,65 \text{ ml}$$

Tabela III G.55

Experiência D.10 - Dados Iniciais

$$V_o = 400 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,090 \text{ moles.l}^{-1}$$

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

V_x	pH_{op}	V_T	F_1
9,00	3,84	409,00	0,0591
9,50	3,42	409,50	0,1557
10,00	3,19	410,00	0,2647
10,50	3,03	410,50	0,3831
11,00	2,92	411,00	0,4941
11,50	2,83	411,50	0,6086
12,00	2,75	412,00	0,7326
12,50	2,69	412,50	0,8422
13,00	2,64	413,00	0,9461
13,50	2,60	413,50	1,0387
14,00	2,55	414,00	1,1668
14,50	2,51	414,50	1,2810
15,00	2,47	415,00	1,4062
15,50	2,43	415,50	1,5437
16,00	2,40	416,00	1,6561
16,50	2,38	416,50	1,7363
17,00	2,35	417,00	1,8627
17,50	2,32	417,50	1,9983
18,00	2,30	418,00	2,0950
18,50	2,27	418,50	2,2475
19,00	2,25	419,00	2,3562
19,50	2,23	419,50	2,4702
20,00	2,21	420,00	2,5897

$$f_{H_{op}}^+ = 2,500$$

$$e \quad V_1 = 8,80 \text{ ml}$$