

### C – Alcalinidade

A **alcalinidade de uma solução** é uma medida da sua **capacidade-tampão**; esta propriedade está associada à resistência da solução a variações de pH, por adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases.

As soluções-tampão são constituídas, habitualmente, por um ácido ou uma base fracos e um sal da partícula conjugada, como por exemplo  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

Nas águas de superfície, a alcalinidade é sobretudo devida à presença de iões **carbonato**, **hidrogenocarbonato** e/ou **hidróxido**, podendo ainda ser atribuída a iões borato, fosfato, etc.

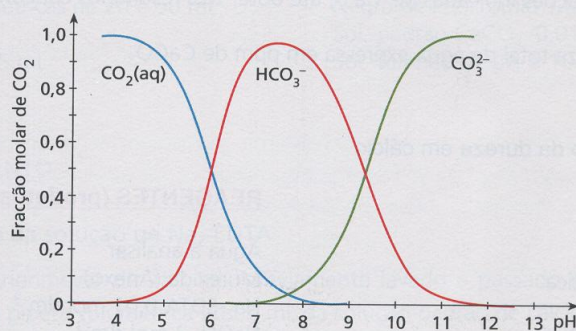
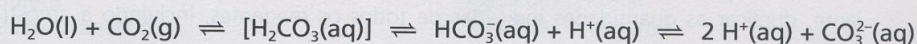


Fig. 26 – pH de uma água em função da composição em  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  e  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

Águas com  $\text{pH} \leq 6$  têm capacidade-tampão muito baixa, sendo o  $\text{CO}_2$  a forma dominante de **carbono inorgânico**.

Águas com **pH da ordem de 8,0-8,5** são muito resistentes a variações de pH, sendo a partícula dominante  $\text{HCO}_3^-$ .

Valores de  $\text{pH} > 11$  raramente se encontram em águas naturais, mas nesse caso a forma predominante de carbono inorgânico é  $\text{CO}_3^{2-}$ .

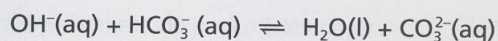
Os iões carbonato e hidrogenocarbonato podem dar origem a  $\text{CO}_2(\text{g})$ , que é uma fonte de corrosão para condutas de vapores condensados.

A **alcalinidade** nas águas de superfície é medida pela quantidade de ião hidrogenocarbonato presente. Quanto maior for, maior será a alcalinidade e, conseqüentemente, maior será a resistência às variações de pH.

É costume distinguir entre **alcalinidade total** e **alcalinidade simples**. A **alcalinidade simples** corresponde ao teor em iões carbonato e hidróxido.

A **alcalinidade total** indica o teor em carbonato, hidróxido e hidrogenocarbonato.

No entanto, há incompatibilidade na presença simultânea de íons hidróxido (base forte) e hidrogenocarbonato (partícula anfotérica), dado que reagem segundo a equação:



podendo resultar uma solução contendo apenas ião carbonato ou o par conjugado  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .

A determinação da alcalinidade faz-se por titulação ácido-base, com uma solução de ácido forte ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), usando como indicadores, como já se referiu, fenolftaleína e alaranjado de metilo.

Esta titulação pode ser traduzida graficamente por uma curva como a da figura:

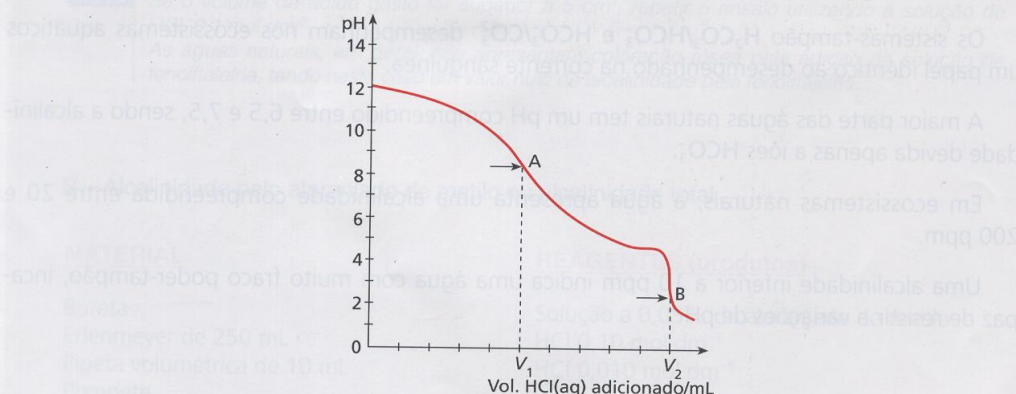
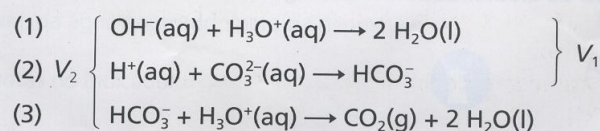


Fig. 27 – Variação de pH em função do volume de HCl adicionado.

O processo químico pode traduzir-se pelas equações:



Até ao primeiro ponto de equivalência gasta-se um volume  $V_1$  de titulante (solução ácida), correspondendo às reacções (1) e (2).

Desde o início do processo até à viragem do alaranjado de metilo gasta-se um volume  $V_2$  de titulante.

Se:

$V_1 = 0,00$  mL a única partícula presente na solução será  $\text{HCO}_3^-$

$V_1 < \frac{1}{2} V_2$ , existe  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$

$V_1 = \frac{1}{2} V_2$  existe apenas  $\text{CO}_3^{2-}$



$V_1 > \frac{1}{2} V_2$  existe  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$

$V_1 = V_2$  só existe  $\text{OH}^-$

No caso da alcalinidade simples o indicador usado é a fenolftaleína, cuja zona de viragem inclui o pH do primeiro ponto de viragem da titulação ( $\approx 8, \dots$ ).

Para a alcalinidade total usa-se alaranjado de metilo, cuja zona de viragem inclui o pH do 2.º ponto de viragem da titulação ( $\approx 4, \dots$ ).

Em qualquer caso, a alcalinidade exprime-se em miligramas de carbonato de cálcio por litro de água, ou seja, ppm de  $\text{CaCO}_3$ .

Os sistemas-tampão  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  e  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  desempenham nos ecossistemas aquáticos um papel idêntico ao desempenhado na corrente sanguínea.

A maior parte das águas naturais tem um pH compreendido entre 6,5 e 7,5, sendo a alcalinidade devida apenas a iões  $\text{HCO}_3^-$ .

Em ecossistemas naturais, a água apresenta uma alcalinidade compreendida entre 20 e 200 ppm.

Uma alcalinidade inferior a 10 ppm indica uma água com muito fraco poder-tampão, incapaz de resistir a variações de pH.

## Aplicação

### 5 Determinação da alcalinidade de uma água

#### SEGURANÇA



#### Preparação da amostra

Se a água não estiver límpida, filtrar rapidamente, a fim de limitar a acção do dióxido de carbono do ar.

#### A – Determinação da alcalinidade pela fenolftaleína

#### MATERIAL

Bureta  
Erlenmeyer de 250 mL  
Pipeta volumétrica de 100 mL  
Pompete

#### REAGENTES (produtos)

HCl 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$   
HCl 0,010 mol  $\text{dm}^{-3}$   
Solução alcoólica de fenolftaleína  
Água a analisar



**PROCEDIMENTO**

1. Medir 100,0 mL da água em estudo para o Erlenmeyer.
2. Adicionar 3-4 gotas de fenolftaleína.
3. Adicionar, da bureta, a solução de HCl 0,010 mol dm<sup>-3</sup> até ao desaparecimento da coloração rósea.
4. Elaborar um pré-relatório.

**NOTA** Se o volume de ácido gasto for superior a 5 cm<sup>3</sup>, repetir o ensaio utilizando a solução de HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.  
As águas naturais, em geral, não apresentam coloração rósea pela adição da solução de fenolftaleína, tendo neste caso um valor nulo de alcalinidade pela fenolftaleína.

**B – Alcalinidade pelo alaranjado de metilo ou alcalinidade total****MATERIAL**

Bureta  
Erlenmeyer de 250 mL  
Pipeta volumétrica de 10 mL  
Pompete

**REAGENTES (produtos)**

Solução a 0,05% de alaranjado de metilo  
HCl 0,10 mol dm<sup>-3</sup>  
HCl 0,010 mol dm<sup>-3</sup>

**PROCEDIMENTO**

1. Medir 100,0 mL da água em estudo para o Erlenmeyer.
2. Adicionar 4 gotas do indicador.
3. Adicionar da bureta, gota a gota, a solução ácida 0,1 mol dm<sup>-3</sup> até mudança de cor amarela para rósea.

**NOTA** Se o volume de ácido gasto for inferior a 0,5 cm<sup>3</sup>, repetir o ensaio utilizando a solução de HCl 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.  
As águas naturais, por vezes, mas muito raramente, apresentam coloração alaranjada pela adição da solução de alaranjado de metilo, tendo neste caso um valor nulo de alcalinidade pelo alaranjado de metilo.

4. Calcular a alcalinidade total da água expressa em ppm de CaCO<sub>3</sub>.
5. Elaborar o relatório.



## D – CO<sub>2</sub> livre

Entende-se por **dióxido de carbono livre** de uma água o gás dissolvido não ligado a cátions.

O dióxido de carbono pode ser determinado por titulação com uma solução-padrão de hidróxido de sódio, sendo o CO<sub>2</sub> transformado integralmente em HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

**NOTA** A água a analisar deve ser recolhida seguindo a NP-409.

## Aplicação

### 6 Determinação do teor em dióxido de carbono livre numa água

#### MATERIAL

Bureta  
Conta-gotas  
Erlenmeyer com rolha  
Pipeta volumétrica de 100 mL  
Pompete

#### REAGENTES (produtos)

Água a analisar  
NaOH 0,010 mol dm<sup>-3</sup>  
Solução alcoólica de fenolftaleína (Anexo)

#### PROCEDIMENTO

1. Medir com uma pipeta volumétrica 100,0 mL da água a analisar. Transferir para o Erlenmeyer.
2. Adicionar 3-4 gotas de fenolftaleína.
3. Encher uma bureta com a solução de NaOH. Adicionar o titulante até ao aparecimento de uma coloração rósea persistente.  
Depois de cada adição da solução titulante deve ter-se o cuidado de rolar o frasco e agitar\*.
4. Repetir a operação com uma segunda amostra, adicionando, de uma só vez, um volume de hidróxido de sódio correspondente ao do ensaio anterior. Completar a titulação até viragem do indicador e registar o volume total gasto.  
(Se a diferença entre os volumes do hidróxido de sódio utilizado nos dois ensaios for considerável, repetir o ensaio até obter resultados concordantes.)
5. Calcular o teor da água em CO<sub>2</sub> expresso em mg dm<sup>-3</sup>.
6. Elaborar o relatório.

**NOTA** \* Ou tapar a boca do matraz com parafilme; fazer um pequeno orifício para introduzir a extremidade da bureta e proceder à adição de titulante.

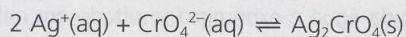
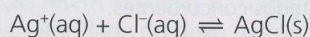


## E – Cloretos

O íon  $\text{Cl}^-$  forma, de um modo geral, sais muito solúveis e encontra-se em quase todos os tipos de águas:

- as **águas doces** contêm este íon entre valores de 10 e 250 ppm, não sendo, no entanto, raro encontrar valores superiores (para valores superiores a 300 ppm, a água tem um sabor salgado);
- as **águas** vulgarmente chamadas **salobras** podem conter este íon na ordem das centenas ou milhares de ppm;
- a **água do mar** contém este íon na ordem de 20 000 ppm.

O método utilizado na determinação de cloretos – **método de Mohr** – consiste numa volumetria de precipitação em que o íon cloreto reage com o catião prata, originando um composto de baixa solubilidade. O indicador usado é uma solução de cromato de potássio que origina um precipitado vermelho-tijolo de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .



## Aplicação

### 7 Determinação do teor em cloretos de uma água pelo método de Mohr

#### SEGURANÇA



#### Preparação da amostra

Filtrar a água se esta não estiver límpida.

Se for corada, eliminar a cor pela adição de 3  $\text{cm}^3$  da suspensão de hidróxido de alumínio a 100  $\text{cm}^3$  da água em estudo. Agitar e deixar repousar durante algum tempo. Filtrar e lavar com 10 a 15  $\text{cm}^3$  de água desionizada.

O método a utilizar na determinação de cloretos exige um **pH compreendido entre 6,5 e 10,5**. Conforme os casos, deve adicionar-se solução de hidróxido de sódio ou solução de ácido sulfúrico, até que a água permaneça incolor em presença da solução de fenolftaleína.

#### MATERIAL

Bureta  
Conta-gotas  
Erlenmeyer  
Pipeta volumétrica de 100 mL  
Pompete

#### REAGENTES (produtos)

Água a analisar  
 $\text{AgNO}_3$  0,1  $\text{mol dm}^{-3}$  e 0,02  $\text{mol dm}^{-3}$   
 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a 10% (m/V)  
Sol. alcoólica de fenolftaleína  
Suspensão de hidróxido de alumínio  
 $\text{NaOH}$  0,1  $\text{mol dm}^{-3}$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05  $\text{mol dm}^{-3}$



### PROCEDIMENTO

1. Pipetar 100,0 mL da água a analisar e corrigir o pH para um valor compreendido entre 6,5 e 10,5.
2. Juntar 10 gotas da solução de cromato de potássio.
3. Adicionar solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , da bureta, até ao aparecimento da primeira cor avermelhada (precipitado) persistente à agitação.

**NOTA** 1 – Se o volume de titulante gasto for muito reduzido, repetir a titulação com  $\text{AgNO}_3$   $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  (teor em cloretos inferior a  $35,5 \text{ mg cm}^{-3}$ ).

2 – Se o teor em cloretos for superior a  $200 \text{ mg cm}^{-3}$ , utilizar um volume de água convenientemente reduzido e diluir a  $100 \text{ cm}^3$  com água destilada.

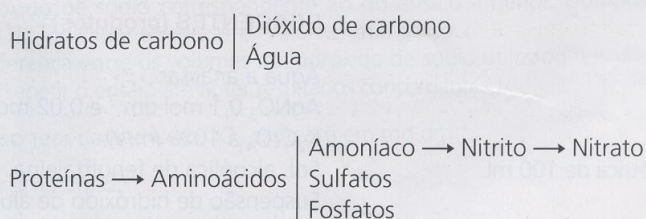
4. Repetir os ensaios até obter três resultados concordantes.
5. Calcular o teor em cloretos da água e exprimir o resultado em miligramas de cloreto de sódio por litro.
6. Elaborar relatório.

## F – Matéria orgânica

### F<sub>1</sub> – Origem, efeitos no ambiente e na saúde

Os produtos orgânicos naturais existentes nas águas consistem em matéria orgânica biodegradável, como os desperdícios resultantes da decomposição da matéria biológica, esgotos domésticos e excrementos de animais. Os micróbios transformam aerobicamente as moléculas orgânicas complexas em moléculas mais simples, em produtos finais mais estáveis.

A degradação microbiana conduz a produtos finais como dióxido de carbono, água, fosfatos e nitratos. O esquema geral destas reacções é o seguinte:



Cada um dos passos do esquema anterior envolve consumo de oxigénio. Este facto traduz efeitos sérios para o ambiente.

Assim, se for introduzido no sistema de águas excesso de matéria orgânica, existe, potencialmente, a possibilidade do consumo completo do oxigénio dissolvido nessas águas. Sem oxigénio, toda a comunidade aquática fica ameaçada. Os únicos organismos que permanecem são os insectos que respiram ar e as **bactérias anaeróbias**.

Quando todo o oxigénio é consumido, cessa portanto a decomposição aeróbia e começa a decomposição da matéria orgânica, de forma anaeróbia. Os micróbios anaeróbios obtêm energia nas ligações do oxigénio a outras moléculas, como as dos sulfatos. Por isso, estas condições anóxicas resultam na utilização de muitos outros compostos insolúveis.

Nas áreas de alto teor em matéria orgânica, é frequente a colonização rápida dos fungos de esgoto, que aparecem como lodo (ou limo) ou como colónias de microrganismos com o aspecto fofo do algodão, podendo incluir bactérias filamentosas, fungos e protozoários.

Estas colónias maciças retêm as areias e os detritos, provocam o asfixiamento da vida aquática e um decréscimo na velocidade do fluxo das águas. Esta acumulação de sedimentos provoca uma alteração na estrutura dos sistemas aquáticos. Pode ainda acontecer que haja fracturas nas massas compactas de fungos, com o consequente afastamento pela corrente, provocando zonas localizadas de carência de oxigénio dissolvido em toda a massa de água.

Na **saúde**, os efeitos são traduzidos pelas infecções provocadas pelas bactérias e organismos patogénicos abrigados na matéria orgânica existente na água. Assim, nas estações de distribuição de água potável, todos os organismos devem ser removidos antes da distribuição, para garantia de salubridade.

## F<sub>2</sub> – Técnicas analíticas para a determinação de matéria orgânica

Existem fundamentalmente três técnicas para a determinação da matéria orgânica, sendo duas delas através da carência de oxigénio, **CBO** (**Carência Bioquímica de Oxigénio**) e **CQO** (**Carência Química de Oxigénio**), e outra através do carbono orgânico, o **COT** (**Carbono Orgânico Total**):

- **CBO**, mais conhecido por **BOD<sub>5</sub>** (**Five-Day Biochemical Oxygen Demand**) – define-se como a quantidade de oxigénio gasta pelas bactérias para decompor a matéria orgânica num intervalo de tempo específico (normalmente 5 dias) e expressa-se em ppm de O<sub>2</sub>. Esta técnica é frequentemente usada para medir a poluição orgânica natural.
- **CQO**, mais conhecido por **COD** (**Chemical Oxygen Demand**) – define-se como o oxigénio equivalente à fracção orgânica da amostra que é susceptível de ser oxidada por um oxidante químico forte e expressa-se em ppm de O<sub>2</sub>. Esta técnica requer aproximadamente 3 horas.
- **COT**, mais conhecido por **TOC** (**Total Organic Carbon**) – esta técnica converte o carbono orgânico em dióxido de carbono, usando uma combinação entre calor e oxigénio, radiação UV e oxidação química. De seguida, mede-se o dióxido de carbono e calcula-se o carbono orgânico.