

Alguns Aspectos Relativos à Qualidade da Água

M. Filomena G. F. C. Camões ^a



M.ª Filomena G. F. C. Camões

*Professor Associado do Departamento de Química da FCL.
Licenciatura em C. Físico-Químicas FCL (1966).
Doutoramento em Química-Física Univ. Newcastle-upon-Type – GB (1973).
Responsável pela Linha de Acção "Células Galvânicas" do Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa.
Licença Sabática: Professor Visitante – Universidade Simon Bolívar – Caracas-Venezuela (1981) e Universidade Técnica de Budapeste – Hungria (1982).
Membro Associado da Comissão de Química Electroanalítica (V, 5) da IUPAC.
Representante da SPQ na Working Party of Analytical Chemistry da Fed. Eur. Soc. Q.
Membro das SPQ, SP Electroq., Royal Society of Chemistry e Chemometric Society.
Membro do Conselho Consultivo da Revista de Educação do Dept. de Educação da FCL.
Secretário CECUL (1977-78).
Membro da Comissão Directiva da FCL (1977-78).
Presidente da Mesa da Assembleia de Representantes e da Assembleia Geral de Escola da FCL (1988-89).*

«... Era um comerciante de pílulas aperfeiçoadas para acalmar a sede. Engolindo-se uma por semana, não há necessidade de beber... poupa-se cinquenta e três minutos por semana...»

Eu, disse o príncipezinho para consigo, se tivesse cinquenta e três minutos para gastar, o que fazia era dirigir-me, devagarinho, para uma fonte...»

Antoine de Saint-Exupéry

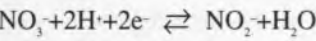
Introdução

Insostituível em muitas das suas aplicações, factor de produção imprescindível, a água é uma substância essencial, indispensável ao homem e aos outros seres vivos. Sendo um recurso abundante, $1400 \times 10^6 \text{ km}^3$, não é tanto a quantidade, mas a qualidade e a distribuição, que condicionam a sua utilização (Água salgada – 97,3%, cobrindo 70% da superfície do Globo. Água doce 2,7%: gelos e calotes polares glaciais – 77,20%; águas subterrâneas e humidade dos solos – 22,40%; lagos e pântanos – 0,35%; atmosfera – 0,04%; rios – 0,01%). Excelente solvente, não é possível encontrá-la na Natureza no estado puro. Os componentes maioritários ou os vestigiários que nela estão dissolvidos, colóides ou em suspensão, resultam de interacção contínua, durante o ciclo hidrológico, com numerosos minerais, fase gasosa e biosfera, através de processos de dissolução e precipitação, oxidação e redução, ácido-base e de coordenação, largamente estudados a nível laboratorial.

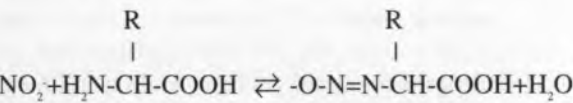
Apesar da elevada complexidade dos sistemas de águas naturais, abertos e dinâmicos, os princípios fundamentais da Química-Física, válidos em condições controladas, têm constituído a base de um modelo eficaz para o estabelecimento de relações químicas que traduzem a sua composição e comportamento. Embora pequenas massas de água possam estar mais próximas do modelo, este também tem sido útil na interpretação de dados relativos ao Oceano. Foi assim que Sillen (1961) concluiu que o pH dos oceanos (7, 3-8, 4) é tamponado fundamentalmente

^a CECUL, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Rua Escola Politécnica, 58, 1200 Lisboa.

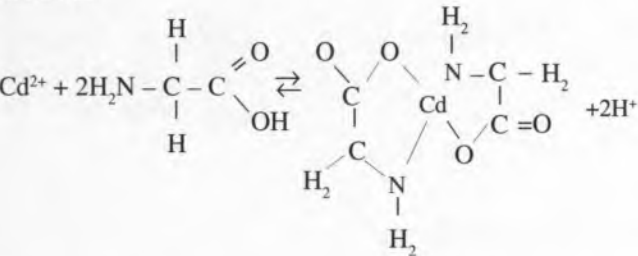
preferencialmente através da água ou dos vegetais



São conhecidos os efeitos dos nitritos sobre o Fe(II) do grupo heme da hemoglobina, permitindo a sua oxidação a Fe(III). Ao contrário do complexo de Fe(II), o complexo de Fe(III) não estabelece ligação com O₂ impedindo o transporte de oxigénio pela hemoglobina, dando origem à metaemoglobinemia, provocando a morte de bebés por «asfixia». Também a ocorrência de cancro gástrico pode estar associada à ingestão de nitratos que por transformação em nitritos vão dar lugar à formação de nitrosaminas, compostos altamente cancerígenos



2. *Complexação de Cd²⁺ por glicina, um dos aminoácidos que pode ocorrer naturalmente nas águas naturais (~1,3x10⁶ mol dm⁻³)* – Dentro dos metais pesados, componentes minoritários que contaminam as águas naturais, têm especial interesse alguns que formam complexos, adsorvidos directamente por organismos aquáticos, concentrados e passados através da cadeia alimentar aos peixes, às aves e aos seres humanos



Variáveis principais; pH – interesse e utilização

É praticamente impossível determinar todos os constituintes de uma amostra de água. Para evitar a avaliação de uma quantidade impraticável de parâmetros, dividem-se estes em vários grupos, um de medição obrigatória em todas as amostras e outros alvo de medição apenas em algumas, ou porque em princípio mais não se justifica, ou devido à morosidade e complexidade do processo. Nos esquemas químicos usados anteriormente para exemplificar diversas situações de interesse ambiental é evidente a participação sistemática da espécie H⁺, cuja presença é usualmente quantificada pela referência ao pH. Além da importância que o seu conhecimento representa em termos de acidez (2 | H₂CO₃^{*} | + | HCO₃⁻ | + | H⁺ | - | OH⁻ |), ou da alcalinidade (| HCO₃⁻ | + 2 | CO₃²⁻ | + | B(OH)₄⁻ | + | Si(OH)₃O⁻ | + 2 | HPO₄²⁻ | + 3 | PO₄³⁻ | + | NH₃ | + | OH⁻ | + | H⁺ |) do meio, é considerada uma das cinco variáveis principais – T (Temperatura), P (Pressão), s (salinidade), p e (potencial redox), pH – para a definição da forma química das constituintes do meio aquático. A não ser no caso de águas contaminadas por determinados efluentes industriais, raramente uma água tem um pH contra-indicado à sua potabilidade; geralmente as águas de distribuição têm um pH entre 7,2 e 7,6. O pH das

águas naturais pode variar em função dos terrenos atravessados; se as águas calcárias têm um pH mais elevado, as que percorrem terrenos siliciosos têm um pH vizinho de 7 ou inferior e as águas de certas regiões vulcânicas podem-se apresentar acidificadas com H₂SO₄. Se medidas directas de pH dão indicação sobre a especiação do hidrogénio (hidrogénio livre ou em ácidos fracos), o seu conhecimento é essencial para compreender a distribuição dos elementos vestigiários nas suas várias formas, sendo um dado importante na avaliação do estado químico e biológico dessa água. A introdução de valores de pH deficientemente avaliados, em relações de equilíbrio poderá conduzir a erros consideráveis, o mesmo se podendo dizer relativamente a processos cinéticos regulados por reacções de transferência protónica. Para aplicação em relações termodinâmicas, não são de tolerar incertezas superiores a ±0,01 pH. Veja-se como exemplo o efeito de pH no cálculo da concentração de carbonato numa amostra de água doce

pH	CO ₃ ²⁻	% erro
7,000	5,242 x 10 ⁻⁷ mol dm ⁻³	—
7,001	5,255 » »	0,25
7,010	5,365 » »	2,35
7,100	6,598 » »	25,9

Recordando o que se disse atrás sobre o significado duma Norma, veja-se o que se passa com a Norma Portuguesa para determinação de pH – NP-411/1966. Além de ser evidente que é bastante antiga, tendo ultrapassado largamente os prazos aconselháveis para revisão, apresenta uma série de detalhes merecedores de crítica. Os processos recomendados são dois, o Processo Colorimétrico e o Processo Electrométrico.

Processo Colorimétrico – Observação da cor da água por adição de um indicador e comparação com as cores de padrões correspondentes a soluções de pH conhecidas; reconhece-se o erro de 0,5 unidades. São ainda inconvenientes imediatos do processo colorimétrico, a intensidade da coloração dos indicadores poder variar com o tempo, a nitidez da viragem depender das condições de observação e a própria cor que a água possa apresentar como resultado de materiais dissolvidos ou em suspensão.

Processo Electrométrico – Por o considerarmos apresentado de forma, no mínimo ininteligível, para não dizer errado de toda uma série de incorrecções científicas que tornam a grandeza «medida» desprovida de significado, tão pouco o descrevemos. Enquanto a Norma se encontra em revisão, Laboratórios envolvidos em determinações de rotina da grandeza pH recorrem a Normas de Organismos Internacionais (ex.: ISO) ou a recomendações de firmas fornecedoras de equipamento.

Laboratórios de investigação, com maiores preocupações de rigor, procuram o método experimental que permita o estabelecimento de escalas de pH o mais concordante possível com os valores teóricos.

Dado que a grandeza

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} = -\log \gamma_{\text{H}} m_{\text{H}} / m_{\text{H}}^{\circ}$$

a_{H} = actividade hidrogeniônica

m_{H} = modalidade hidrogeniônica, mol kg⁻¹

m_{H}° = 1 mol kg⁻¹ (sol. ideal)

γ_{H} = coeficiente de actividade hidrogeniônica

não pode ser avaliada inequivocamente, independentemente de outros contra-íons presentes em solução, quer teórica quer experimentalmente, só faz sentido falar de valores operacionais convencionais.

É convenção aceite, definir pH(X) de uma solução desconhecida, X, comparativamente a pH(S) de uma solução de referência, S, através da relação resultante da equação de Nernst

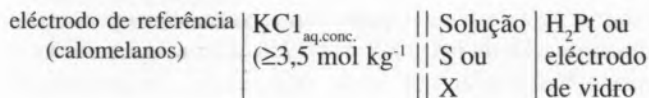
$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + [E(\text{S}) - E(\text{X})] / (RT/F) \ln 10$$

R – constante dos gases

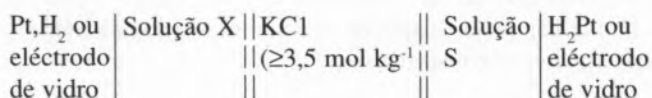
F – constante de Faraday

T – temperatura Termodinâmica

onde E(X) e E(S) representam as forças electromotrizas (em mV) de células do tipo

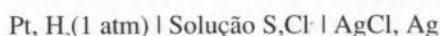


medidas sequencialmente com a solução S e com a solução X, à mesma temperatura e com a solução de junção, KCl_{aq}, tendo a mesma concentração em ambas as medições. A este processo, que envolve no mínimo duas operações de medida, foi recentemente introduzida uma modificação na célula operacional, obviando o uso de eléctrodos de referência, exigindo apenas a medição de uma única f.e.m., E_{s-x} de



$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + E_{\text{s-x}} / (RT/F) \ln 10$$

A definição operacional pressupõe obviamente a atribuição de valores pH(S), a várias temperaturas, a soluções de referência, ou padrões primários S. Tal atribuição é feita convencionalmente a partir de f.e.m. de células sem junção líquida, do tipo de Harned



$$E = E^{\circ} - RT/F \ln 10 \log | m_{\text{H}} m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} / (m^{\circ})^2 |$$

ou rearranjando

$$-\log (m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} / m^{\circ}) = (E - E^{\circ}) F / RT \ln 10 + \log (m_{\text{Cl}} / m^{\circ})$$

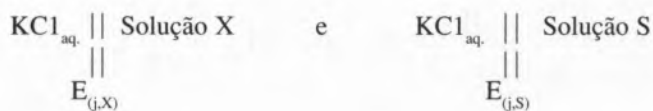
$$\text{pH(S)} = [-\log (m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} / m^{\circ})]_{m_{\text{Cl}} \rightarrow 0} + \log \gamma_{\text{Cl}}$$

sendo γ_{Cl} aproximadamente obtido pela equação de Debye-Hückel, usando a convenção de Bates-Guggenheim

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = - \{ A(I/m^{\circ})^{1/2} / [1 + 1.5 (I/m^{\circ})^{1/2}] \} \text{ válida para } I < 0,1 \text{ mol}^{-1}$$

A definição operacional mais vulgar, aliás amplamente utilizada, recorre a uma série de sete soluções tampão S, de força iónica aproximadamente I=0,1 conhecidas como tampões NBS (National -Bureau of Standards – U.S.A.) que assim definem uma escala de pH (hidrogenotartarato de potássio; Dihidrogenocitrato de potássio; Hidrogenoftalato de potássio; Dihidrogenofosfato de potássio e Hidrogenofosfato de sódio; Tetraborato de sódio decahidratado; Bicarbonato de sódio/Carbonato de sódio).

A relação operacional atrás apresentada é uma relação aproximada, na medida em que ignora a contribuição para as f.e.m. dos potenciais de junção líquida E(j,X) e E(j,S), gerados nas junções líquidas



A relação corrigida seria

$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + (E_{\text{(S)}} - E_{\text{(X)}}) F / RT \ln 10 + (E_{\text{(j,X)}} - E_{\text{(j,S)}}) F / RT \ln 10$$

Em certas condições consideradas ideias, quando X for muito semelhante a S em pH, composição e força iónica, o potencial residual de junção $\Delta E_j = E_{\text{(j,X)}} - E_{\text{(j,S)}}$ poderá ser próximo de zero. Só nestas circunstâncias pH(X) seria uma boa medida de $-\log (m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}})$ onde m_{H} é a molalidade hidrogeniônica, de interesse analítico e γ_{H} é o respectivo coeficiente de actividade relativo à escala numérica definida pelo processo e nas condições convencionais de atribuição de valores pH(S).

Veja-se então como é que as águas salgadas, doces e estuárias se localizam perante estas exigências.

Água salgada – Uma água salgada natural, de salinidade média 35‰, onde estão presentes vários electrólitos, apresenta uma força iónica elevada aproximada de I=0,7; coeficientes de actividade definidos em termos de escala de diluição infinita deixam de ter significado. Ressalta a necessidade de recorrer a padrões secundários de tampões dissolvidos em água salgada artificial (bis, tris e bis-tris) definindo novas escalas operacionais. Das determinações feitas nestas circunstâncias conclui-se da eficácia da água do mar em

anular ΔE_j e em bloquear variações de γ_{H^+} , verificando-se ainda a relação constante

$$\log \gamma_{\pm} = 0,016 I_s$$

Nestas circunstâncias será válida uma escala prática de pm_H , onde m_H = moles H^+ /kg água salgada, permitindo o estabelecimento de uma definição operacional de $pm_H(X)_s$

$$pm_H(X)_s = pm_H(S)_s + (E_s - E_x)_s F / RT \ln 10$$

Águas doces – A medição do pH em água doce tem sido alvo de relativamente pouca atenção em comparação com medições em água salgada. No entanto, além das dificuldades de ordem conceitual, elas acarretam problemas de falta de idealidade de eléctrodos de vidro e de referência. Além dos conhecidos erros ácidos e básicos dos eléctrodos de vidro em soluções de baixo e elevado pH, que não é o caso normal de águas doces naturais (rios e lagos), para valores intermédios de pH, observam-se também erros em soluções diluídas de baixa capacidade tampão, como são estes sistemas.

A definição operacional pressupõe, como foi dito, o desenvolvimento de soluções de pH(S) de referência (tampões NBS diluídos 1:10) e potencial de junção líquida constante (ΔE_{j0}). Problemas associados com a reprodutibilidade do potencial de junção líquida constituem uma das grandes dificuldades na interpretação de pH. A fim de evitar as dificuldades da medição de pH de soluções diluídas, têm surgido propostas de utilização de sistemas em fluxo, com boa reprodutibilidade que impedem a acumulação de contaminantes em torno do eléctrodo de vidro e a contaminação da amostra com KCl, com constante renovação da junção e em que é diminuta a exposição a CO_2 e O_2 .

Determinações de pH de chuvas ácidas apresentam os problemas das soluções diluídas. Dado que a acidez ($pH < 5,6$) resulta de ácidos minerais fortes (H_2SO_4 e HNO_3), outros

componentes eventualmente presentes não afectam significativamente quer a capacidade tampão, a força iónica ou a acidez. Como padrões são aconselhadas soluções diluídas de HCl ($pH=3,685; 4,303$) ou de H_2SO_4 ($pH=3,586; 4,293$).

Águas estuarinas – Estudos em estuários sugerem o uso de tampões cobrindo as várias salinidades, ou seja tampões em água salgada diluída, o número e variedade de soluções de referência dependendo do rigor pretendido. Abaixo de salinidade 1-3‰, para medições em rios e zonas estuarinas poderão ser usados os tampões NBS diluídos. As vantagens em usar tampões cobrindo a gama de salinidade estuarinas não são, no entanto, tão evidentes como o são para a água do mar, pelo que o fundamental é, seja qual for a metodologia utilizada, reportar as informações que permitem avaliar a comparabilidade de resultados.

Referências

- «Qualidade da Água», M. Filomena G.F. C. Camões, Publicação Interna, FCL (1988).
- A. Hall, Recursos Hídricos, **1** (1980), 29.
- «A Gestão da Água», L. Veiga da Cunha, A. Santos Gonçalves, V. Alves de Figueiredo, Mário Lino, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980.
- «Introdução à Química da Vida», J. Fraústo da Silva, Universidade Nova de Lisboa, 1985.
- «The Nature of Seawater», Ed: E.D. Goldberg, Dahlem Konferenzen, Berlin, 1975.
- «Marine Electrochemistry», Ed: M. Whitfield and D. Jagner, Wiley Interscience, New York, 1981.
- R.G. Bates, Pure Appl. Chem., **54** (1982), 229.
- M. Whitfield, R.A. Butler, A.K. Covington, Oceanologia Acta, **8** (1985), 423.
- A.K. Covington, P.D. Whalley and W. Davison, Pure Appl. Chem., **57** (1985), 877.
- J. Fucskó, K. Tóth, E. Pungor, J. Kunovits, H. Puxbaum, Anal. Chim. Acta, **194** (1987), 163.
- «Standard Methods for the Analysis of Water and Waste Waters» APHA, AWWA, WPCF – Washington – 14ª edição, 1975.



O lixo e as montanhas crescentes de detritos são obsessões que Ann (Andie MacDowell) revela ao seu psicanalista, simbolizando o consumismo neurótico da afluyente sociedade pós-industrial.

Semanário, 28 Outubro 1989
(sobre o filme "Sexo, Mentiras e Vídeo")



Estranhas figuras circulares aparecem anualmente, entre Maio e Setembro, em vários países, com especial incidência em Inglaterra. Com efeito, o Verão passado registaram-se cerca de 300 círculos na zona de Londres e Bristol. Poderá este fenómeno ter uma causa química?

G. Charles, Diário de Notícias, 26 Novembro 1989



Abetos na Europa

Sintomas de declínio florestal de abetos na Europa vão desde o amarelecimento das agulhas até à morte das árvores.

Na Baviera, a exposição a altas concentrações de poluentes gasosos SO_2 , NO_x e ozono não parece ter um efeito duradouro sobre as agulhas. A deposição de enxofre, nitratos e amónio, contudo, modifica significativamente a nutrição das plantas e a química do solo, tornando-o ácido e deficiente em cálcio e magnésio. A excessiva absorção de azoto, quer directamente da atmosfera quer pelas raízes, em conjugação com o desajuste do balanço dos nutrientes, é a causa dos sintomas de declínio das florestas de abetos.

E.D. Schulze, Science, 244, 776 (1989)