

Um processo de cálculo de CO_2 livre nas águas

PELO

Prof. A. Herculano de Carvalho

I

INTRODUÇÃO

Em nota apresentada ao 2.º Congresso de Engenharia (1), referimo-nos a um processo de cálculo de CO_2 livre nas águas que tem sobre outros processos até hoje propostos a vantagem de mais solidamente se alicerçar na actual teoria das soluções. Os seus fundamentos e modo de aplicação foram expostos por Mc KINNEY (2), tendo especialmente em vista o caso das águas das caldeiras. Mas com idêntica base e aproveitando a tabela, calculada pelo A., que acompanha o artigo original, é possível adaptar o cálculo à solução do problema que agora nos ocupa. As modificações que introduzimos em nada alteram a essência do processo.

Recentemente propusemo-nos comparar os resultados assim obtidos com os da titulação neutrimétrica directa de CO_2 , aproveitando o ensejo para elucidar algumas dificuldades de ordem prática ou teórica inerentes às determinações que têm de fazer-se.

Fundamentos e modo de aplicação do cálculo. — Para o nosso caso (águas de $\text{pH} < 8,4$), supomos conhecidas as seguintes características da água: pH , alcalinidade, composição iónica geral (1),

(1) Sem erro apreciável para o fim em vista, o teor de Na^+ pode determinar-se simplesmente por diferença entre a soma de mvalos dos aniões (Cl^- , SO_4^- , CO_3H^- , NO_3^-) e a dos catiões (Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++}) doseados.

que são hoje determinadas obrigatoriamente em quase todos os casos (estudo de agressividade, comportamento nas caldeiras, etc.).

A alcalinidade dá-nos com suficiente rigor a concentração em CO_3H^- .

Ora os valores das actividades relativas, por exemplo:

$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}_2)}{(\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-) + (\text{CO}_3^{=})},$$

onde (x) é a actividade de x (= concentração \times coef. de actividade = $f_x \cdot [x]$) podem obter-se em função de pH a partir das duas equações:

$$K_1 = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}_2)}$$

$$K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{=}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}^-)}$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociações «verdadeiras» do ácido, di-ácido, CO_3H_2 , cujos valores são conhecidos. As funções resultantes são trabalhosas de calcular mas, como se disse acima, Mc KINNEY dá-nos os valores, em tabelas, para $\Delta\text{pH} = 0,1$.

Podemos admitir que $(\text{CO}_3\text{H}_2) = [\text{CO}_3\text{H}_2]$ e, para o nosso caso (águas de $\text{pH} < 8,4$), teremos praticamente $(\text{CO}_3^{=}) = 0$.

Façamos então:

$$1) \quad \frac{(\text{CO}_3\text{H}_2)}{(\text{CO}_3\text{H}_2) \cdot (\text{CO}_3\text{H}^-)} = \frac{[\text{CO}_3\text{H}_2]}{[\text{CO}_3\text{H}_2] \cdot f_1 \cdot [\text{CO}_3\text{H}^-]} = R$$

onde [] são as concentrações em milimoles por litro e f_1 , o coeficiente de actividade dos iões monovalentes, calculado como adiante se dirá. Se designarmos por A a alcalinidade de água, expressa em ml de solução N por litro e determinada por titulação com $\text{ClH N}/10$ em presença do alaranjado de metilo, teremos:

$$A = [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

e, portanto:

$$2) \quad R = \frac{x}{x + f_1 A} \quad \text{onde } x = [\text{CO}_3\text{H}_2].$$

Tirando o valor de x e sendo y a concentração de CO₂ expressa em mg/l, teremos:

$$3) \quad y = 44 \cdot f_1 \cdot \frac{R}{1 - R}.$$

Para maior rapidez do cálculo representamos, nos gráficos I e II, $\log \frac{R}{1 - R} = \varphi(\text{pH})$ em escala suficiente para nos dar com exactidão 0,02 pH, sensibilidade exigida pelo nosso problema e que experimentalmente facilmente se atinge, aliada a suficiente precisão, usando um bom eléctrodo de vidro e potenciómetro de confiança.

Na expressão 3) falta apenas conhecer f_1 . Adoptando-se também a fórmula de DEBYE-HÜCKEL, temos, atendendo a que se trata de ião monovalente:

$$4) \quad \log f_1 = -0,3 \sqrt{2\mu} = -0,3 \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}.$$

Construindo um gráfico com os valores da tabela I, que abrangem a zona até cerca de 1.200 mg/litro de resíduo, obtêm-se imediatamente os valores de f_1 em função do dobro da força iónica, 2μ ; esta calcula-se somando os produtos da concentração de cada ião, expresso em moles/litro pelo quadrado da sua valência.

TABELA I (1)

$2\mu = \sum_i c_i z_i^2$	$\sqrt{2\mu}$	$\log f_1$	f_1
0	0	0	1
0,9 . 10 ⁻³	3 . 10 ⁻²	1,9910	0,980
2,5 . >	5 . >	1,9848	0,966
10,0 . >	10 . >	1,9700	0,934
19,6 . >	14 . >	1,9582	0,908
30,63 . >	17,5 . >	1,9478	0,887

(1) Convém, para obter uma recta, representar no gráfico $\log f_1$ em função de $\sqrt{2\mu}$, duplicando a indicação das coordenadas com os valores respectivamente de f_1 e 2μ em intervalos convenientes para a interpolação.

Como temos para cada caso o quadro da composição iónica da água em mvaes/litro, podemos fazer simplesmente, chamando S à soma dos mvaes dos catiões e dos aniões:

$$\begin{aligned} 5) \quad 2\mu = \sum c_i z_i^2 = & (S + \{Ca^{++}\} + \{Mg^{++}\} + \\ & + \{SO_4^{--}\} + \{Fe^{++}\}). 10^{-3} \text{ (1)}. \end{aligned}$$

Entra-se com este valor de 2μ (2) no gráfico deduzido da tabela I para achar f_1 que depois entrará na fórmula 3), onde já conhecemos $\frac{R}{1-R}$ pelos gráficos I e II e A pela titulação da alcalinidade.

Uma vez terminada a análise da água e representados os resultados nos quadros iónicos, o cálculo que indicamos para CO_2 livre faz-se apenas em poucos minutos e tem vantagem sobre a titulação directa.

Estudo teórico da titulação de CO_2 . — As conclusões deste estudo são favoráveis ao método corrente cujas dificuldades, como veremos adiante, são de ordem prática.

O ácido carbónico é considerado como ácido fraco e a sua 1.^a constante de dissociação tem, para $\mu=0$, o valor $4,37 \cdot 10^{-7}$ (a 25°), sendo a segunda, $K_2 = 4,57 \cdot 10^{-11}$. É apenas uma hipótese simplificativa, aliás justificável, que não introduz erros na aplicação. Mas na realidade trata-se de constantes aparentes pois que, como é sabido, só uma parte mínima de CO_2 dissolvido é que está no estado de CO_3H_2 .

O equilíbrio: $CO_2 \text{ diss.} + OH_2 \rightleftharpoons CO_3H_2$ está fortemente deslocado para a esquerda, o que é a causa dum dos defeitos do método de titulação de CO_2 livre: a lentidão da viragem do indicador.

Para a constante:

$$K = \frac{[CO_3H_2]}{[CO_2] \cdot [OH_2]},$$

(1) Representamos por $\{x\}$ a concentração em mvaes de x.

(2) Na falta duma análise completa, quando não se possa estabelecer o quadro iónico dos iões mais importantes, pode obter-se grosseiramente μ , sendo Rs o resíduo seco: $\mu = 0,25 \cdot 10^{-4} \cdot Rs$.

GRÁFICO 1

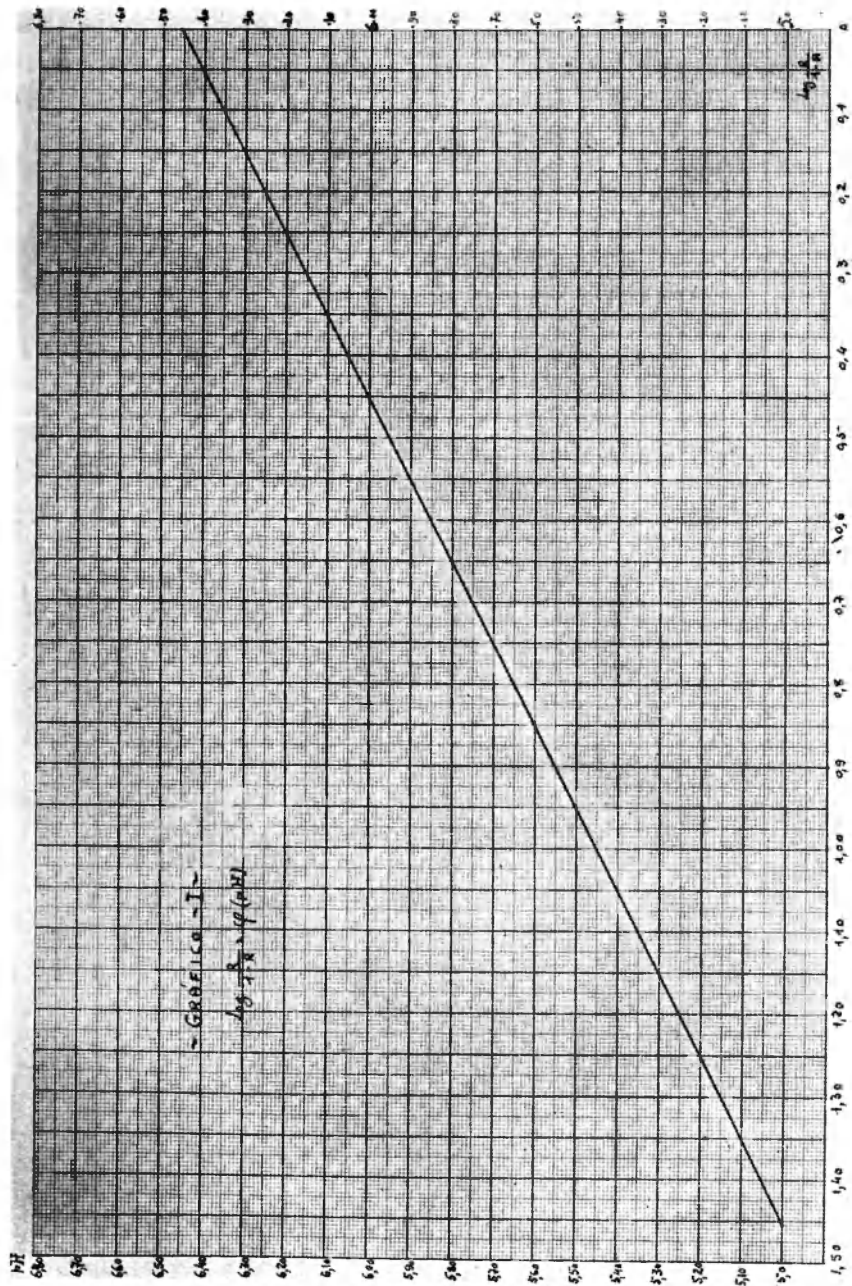
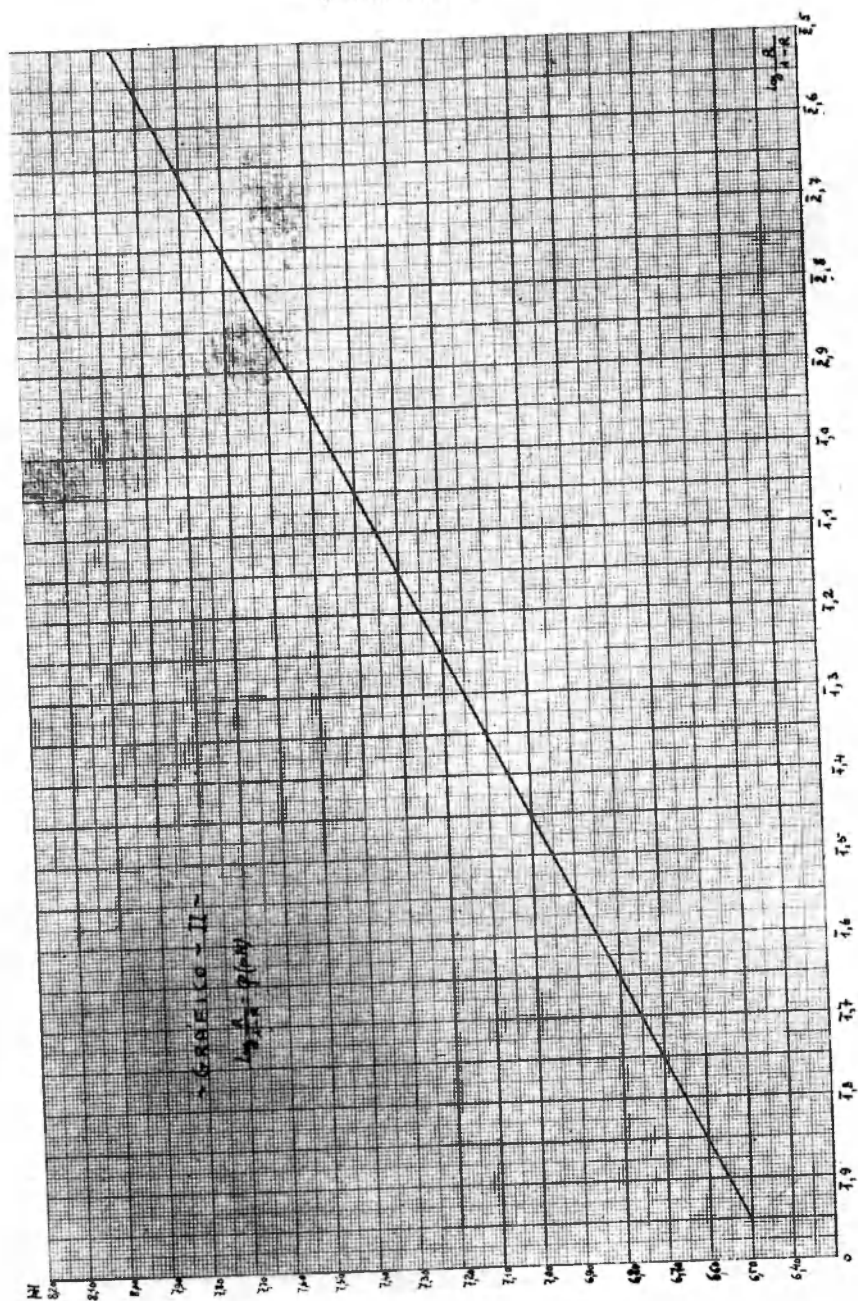


GRÁFICO II



SAAL (3), indica: $1,1 \cdot 10^{-3}$ (a 13°,7) donde se deduziria (KOLTHOFF (4))

$$K_1^{\text{CO}_2\text{H}_2} = 3,1 \cdot 10^{-4}.$$

Praticamente, porém, são de utilizar os valores acima referidos de K_1 e K_2 (1).

Calculemos agora os valores de pH no ponto de equivalência em função da força iônica, usando a expressão suficientemente aproximada para o nosso caso:

$$6) \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2).$$

Há que atender a que $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ variam com μ e ainda a que $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$; ora o que se determina experimentalmente é

$\text{p}^*\text{H} = \log \frac{1}{f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]}$ (2). A tabela II indica os elementos necessários para o cálculo:

TABELA II

2μ	μ	K ₁ . 10 ⁷	K ₂ . 10 ¹¹	pK ₁	pK ₂	EQUIVALÊNCIA		
						pH	f _{H+}	p*H
0	0	4,37	4,57	6,36	10,34	8,35	1	8,35
20. 10 ⁻³	10. 10 ⁻³	5,50	6,92	6,26	10,16	8,21	0,92	8,25
80. >	40. >	6,46	8,91	6,19	10,05	8,12	0,87	8,18
180. >	90. >	7,08	12,3	6,15	9,92	8,04	0,84	8,12
320. >	160. >	7,59	13,8	6,12	9,86	7,99	0,83	8,07
500. >	250. >	7,94	15,9	6,10	9,80	7,95	0,85	8,02

(1) Esses valores, com a sua variação e ainda os valores, em função da força iônica, de K_w e f_{H^+} foram tirados dos gráficos do livro de RIEMAN, NEUSS e NAIMAN (5).

(2) Só excepcionalmente explicitamos a diferença entre pH e p*H. Com facilidade o leitor verá a qual dos significados nos queremos referir ao escrever simplesmente pH.

Vê-se pela tabela que o ponto de equivalência é inferior na prática ao ponto final de 8,35 e se afasta dele tanto mais quanto maior for a salinidade da água e esta mais rica em iões divalentes. Mas é fácil de ver que na prática os erros são desprezáveis tratando-se de águas com resíduo seco inferior a 1.000 (ou mesmo 2.000) mg/l.

Para o cálculo desses erros adoptemos a fórmula de ROLLER (6) que dá o coeficiente angular no caso da titulação inversa ($\text{CO}_3^{=}$ titulado com um ácido forte) no primeiro ponto de equivalência:

$$7) \quad \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v} = \frac{0,22 M}{L} \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

onde K_1 e K_2 são as suas constantes de dissociação de CO_3H_2 , M a molaridade da solução titulante, L o número de milimoles, na toma, de CO_3H^- total (da alcalinidade da água mais o que se formou na titulação) no ponto de equivalência, ΔpH a diferença entre pH do ponto final e do de equivalência e Δv o erro, em ml, da solução titulante.

Tira-se da tabela I que os valores de $\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$ na região $\mu = 0$ a $\mu = 250 \cdot 10^{-3}$ variam entre 97,8 a 70,6. Tomemos como ponto final $\text{pH} = 8,35$.

Por exemplo, para uma água de $\mu = 0,010$ (1) e $L = 0,40$, como temos $\Delta \text{pH} = 8,35 - 8,21 = 0,14$, vem então, para $M = 0,1$:

$$\Delta v = \frac{4,9}{0,14} = 0,029,$$

que corresponde, para toma de 100 ml, a 1,3 mg de CO_2 por litro. Considerando que já se trata em relação aos casos vulgares duma água com elevado teor de $\text{CO}_3\text{H}_2 + \text{CO}_3\text{H}^-$ e que mesmo para maiores forças iónicas, o valor do erro não aumenta muito (para $\mu = 0,05$ (2) e $L = 0,4$ temos $\Delta v = 0,037$ ou seja 1,6 mg/l de CO_2) podemos considerar naqueles casos os erros desprezáveis.

(1) Cerca de 400 mg/l de resíduo seco.

(2) Cerca de 2.000 mg/l de resíduo seco.

Mas para o caso das águas minerais carbogasosas e bicarbonatadas o erro já seria apreciável e, se não houvesse outras razões de ordem técnica que o condenam, o emprego do método também por isso não seria de aconselhar.

Assim, por exemplo, no caso da água de Vidago I, em toma inicial de 75 ml ($\mu = 95.10^{-3}$, $L = 8,87$ e $\Delta pH = 0,24$), teríamos $\Delta v = 1,28$, isto é 17,0 ml N/10 ou seja 74,8 mg de CO₂ por litro.

Para as águas potáveis o emprego do tampão testemunho de pH = 8,35, recomendado por CARLOS COUTINHO e M. A. COUTINHO (7), é perfeitamente aceitável, se bem que nos casos ordinários se justificasse melhor o uso de tampão de pH 8,2 a 8,3. Ora se notarmos que se situa nesta zona o início da viragem perceptível da fenoltaleína quando a sua concentração corresponda, segundo a fórmula conhecida, a cerca de $1,5.10^{-3} M$ (1) (3 gotas da solução alcoólica, a 1 0/0, por 100 ml da toma), parece legítimo conservar o método clássico recomendado por vários autores, entre eles por WINKLER (8), de fazer a titulação de CO₂ com esse indicador até cor rósea ténue persistente, dispensando o testemunho.

No entanto KOLTHOFF (4) indica concentração muito maior desse indicador o que, segundo a teoria dos indicadores monocróicos, provocará a viragem em zona nitidamente mais ácida.

Numa experiência adiante referida ver-se-á que a concentração correspondente a 1 ml da solução a 1 0/0 do indicador para 100 ml da solução é muito elevada.

Quanto à técnica aconselhada até agora para a titulação de CO₃H₂, veremos adiante que há razão para aperfeiçoá-la.

Determinação da alcalinidade (CO₃H⁻) (2). — O estudo teórico tem aqui pouca utilidade. O ponto de equivalência é calculado pela expressão:

$$8) \quad pH = \frac{1}{2} (pK_1 - \log c_a),$$

(1) Veremos que há motivos para se recomendar concentração mais elevada.

(2) Continuamos a referir-mo-nos, como é óbvio, às águas de pH < 8,4.

onde c é a concentração em milimoles/l do ácido posto em liberdade pela junção de ácido forte (geralmente $\text{ClH N}/10$) e que existe na toma no ponto de equivalência. Ora dadas as condições em que se pratica a determinação da alcalinidade nas águas, só uma pequena parte (e não se sabe qual) do CO_3H_2 deslocado ⁽¹⁾ estará presente no fim. Pela mesma razão o cálculo do erro não pode merecer confiança, visto ΔpH depender de c_a em 8).

Mas a experiência tem demonstrado que o método corrente com o alaranjado de metilo, quando praticado por analista familiarizado com o tom conveniente de viragem, dá resultados de toda a confiança. Assim o afirmam, no trabalho citado, C. e M. A. COUTINHO e nós mesmo temos verificado que os erros possíveis naquelas condições, empregando toma de 250 ml, não excedem o correspondente a 0,15 ml $\text{N}/10/1$, ou seja menos de 1 mg de CO_3H^- . Só para alcalinidades muito baixas (certas águas hipossalinas) poderá ter importância o erro relativo.

Exceptuando este caso, que coincide quase sempre com um valor de $\text{pH} < 6,0$, o cálculo do teor de CO_2 livre que apresentamos não é sensivelmente afectado pelo erro cometido na determinação da alcalinidade.

II

PARTE EXPERIMENTAL

Titulações da alcalinidade. — Repetimos experiências conhecidas e a tal propósito apenas vale a pena dizer que elas confirmaram o que estava estabelecido e acima dizemos.

Num dos casos (água artificial com força iónica $\mu = 5,2 \cdot 10^{-3}$ e 1,45 mvaes/l de alcalinidade) seguimos potenciometricamente a titulação, obtendo o ponto final a $\text{pH} = 4,24$ com uma diferença, para menos, da viragem do alaranjado que costumamos fixar, de 0,04 ml $\text{N}/10$, na toma de 200 ml ($\text{pH} = 4,12$).

(1) Às titulações de sais de ácido fraco e base forte com um ácido forte chamam alguns autores alemães «Verdrängungstitrationen» (9).

Viragem da fenolftaleína. — Alguns ensaios deram resultados inesperados, por estarem em desacordo com os valores calculados pela fórmula dos indicadores monocróicos. Como não se tratou de experiências sistemáticas realizadas segundo um plano, limitamo-nos a citar um dos resultados, obtido com água de $\mu = 18.10^{-3}$, e apenas com 4,3 mg/1 de CO₂ livre. Titulámos, com os cuidados mais adiante prescritos, OHNa N/20, usando tomas de cerca de 100 ml.

O pH desta água era 7,87 e a adição de 1 ml de fenolftaleína 0,03 M corava-a imediatamente com tom róseo muito nítido. A adição só de 0,05 ml não produzia coloração.

Juntámos então 1,00 ml de ClN N/10 a cada uma das tomas e titulámos. Obtivemos assim:

	pH final
Com 0,05 da sol. do indicador	8,53
» 1,00 » » » »	7,84

A diferença de solução titulante gasta foi de 0,6 ml para obter o mesmo tom róseo, apenas perceptível, mas persistente (operando, é claro, em vaso fechado).

A diferença é muito maior do que a prevista pela fórmula:

$$9) \quad [H^+] = K_i \left(\frac{M}{B_i} - 1 \right),$$

onde $[H^+]$ é o valor da concentração hidrogeniônica no limite inferior da viragem perceptível, K_i a constante de dissociação do indicador, M a sua molaridade na solução em exame e B_i a concentração mínima (em moles/l) da forma corada do indicador para a qual se torna visível a cor rósea. Naturalmente B_i varia com a sensibilidade da vista do observador e o valor por vezes indicado, 3.10^{-7} , não pode por vários motivos ser tomado como constante.

Adoptando para K_i o valor 2.10^{-10} , para a fórmula ser válida deveríamos admitir que nos foi necessária uma concentração tripla daquela ($9,5.10^{-7}$) no caso da toma com menor porção do indicador. Mas o resultado da outra toma com 1 ml da solução de fenolftaleína exigiria ainda maior valor de B_i .

Limitamo-nos a assinalar o desacordo, pois estas experiências serviram-nos somente para estabelecer empiricamente a concentração do indicador mais conveniente para nós.

Titulação do ácido carbónico. — Como já dissemos, interessava fundamentalmente examinar se havia acordo entre os resultados desta titulação e os do cálculo que indicamos.

Condições dos ensaios. — Usámos águas artificiais fabricadas a partir de soluções tituladas de: ClNa , ClH , SO_4H_2 e CO_3HNa e no, estado de sais sólidos, CO_3Ca , OMg , SO_4Ca .

As soluções de ClH e de SO_4H_2 aferiam-se com OHNa N/10 acertada com ftalato ácido de potássio de qualidade «standard». A solução de ClNa foi aferida com NO_3Ag , também de qualidade «standard».

O carbonato de cálcio, o óxido de magnésio e o sulfato de cálcio, de qualidade «pró analisi», foram previamente analisados gravimetricamente e os dois primeiros ainda por neutrimetria com ClH e OHNa .

Utilizou-se água bi-distilada, fervida e arrefecida em atmosfera privada do CO_2 .

A técnica consistia em deitar os reagentes pela seguinte ordem: CO_3Ca , OMg , SO_4Ca , solução de ClNa e água até volume total igual a $1000 - (v + 20)$ ml, onde v era o volume, a adicionar, no fim, da solução de CO_3HNa . Deixava-se em repouso o tempo necessário para a dissolução dos sais sólidos (3 a 6 dias) e então se juntava a solução de CO_3HNa e a água necessária para fazer 1000 g.

Usaram-se a princípio frascos de vidro com rolha esmerilada.

A homogeneização das soluções conseguia-se por agitação suave ou simplesmente esperando o tempo necessário para a difusão completa.

Em todos os casos se verificou que houve perdas apreciáveis de CO_2 desde que o espaço livre (fase gasosa) fosse apreciável.

Determinação de pH. — Usou-se o potenciómetro de válvulas da casa Cambridge, com eléctrodo de vidro. A respectiva

escala de pH foi frequentemente aferida com os tampões de ftalato e de borato. As diferenças entre as duas aferições nunca excedia 0,02 pH.

A água deitava-se no vaso do potenciômetro logo depois de obter com ela a amostra que servia à titulação neutrimétrica de CO_2 .

Titulação. — Empregou-se primeiro solução aferida de CO_3Na_2 , cujo título exacto era 0,102 N. Como indicador, fizeram-se ensaios com a fenolftaleína, vermelho de cresol e mistura de SIMPSON ⁽¹⁾ (10).

A experiência mostrou-nos que a escolha entre estes indicadores deve ser decidida pela sensibilidade da vista do operador.

As concentrações dos indicadores devem ser rigorosamente iguais na amostra e no tampão-testemunha quando este seja utilizado, o que não nos parece necessário no caso da fenolftaleína.

Convém empregar vasos (balões, tubos ou cuvas) com o mesmo diâmetro interno e do mesmo vidro para que a comparação dos tons seja fiel.

Na série 1) usaram-se provetas graduadas, de 100 ml, com rolha esmerilada e na série 2) balões de 200 ml fechados com uma rolha de borracha atravessada por tubo de vidro ligado a outro de borracha normalmente apertado por pinça de МОHR. Cada junção de reagente era seguida de agitação e, quando a cor incipiente persistia, ia-se comparando com a do tampão. Na série 1) havia que destapar a proveta de cada vez que se juntava o licor titulante.

Na série 2), o tubo de borracha estava normalmente ligado à extremidade da bureta ou, quando se queria agitação mais intensa, fechava-se o tubo com a pinça, desligava-se da bureta e novamente se ligava e retirava a pinça para introduzir o reagente. Desta forma *suprimiu-se completamente* a perda de CO_2 . Acidentalmente tornava-se necessário arrefecer exteriormente os balões com água fria para evitar sobrepressão apreciável.

(1) 0,12 g de azul de timol + 5,68 ml de $\text{OHNa N}/20$ e diluir a 100 ml; 0,02 g de vermelho de cresol + 1,16 ml de $\text{OHNa N}/20$ e diluir a 50 ml. Juntar as duas soluções. A água e a solução de OHNa devem ser isentas de CO_2 . SIMPSON aconselha 3 gotas do indicador para 125 ml da solução a titular, mas isto depende em parte da vista do observador.

Os balões para as amostras recebiam antes o número exacto de gotas do indicador. Eram então tarados. Rápida-mente para eles se transferia cerca de 100 ml da água e depois da titulação tornavam-se a tarar para conhecer exactamente a massa de água titulada. Para as águas artificiais ensaiadas, era inapreciável o erro resultante de se supor o seu peso específico igual à unidade.

A alcalinidade determinava-se pelo método habitual, usando como se disse o alaranjado de metilo.

As características das águas artificiais e os resultados obtidos por titulação e por cálculo vão indicados na tabela III:

TABELA III
EM VASO ABERTO DURANTE A TITULAÇÃO

Águas	COMPOSIÇÃO mval/litro						Força iônica	Alcalini- dade	pH	CO ₂ livre mg/l			Δ
	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	CO ₃ H ⁻	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	2. μ × 10 ³	ml N/10 por litro, por titu- lação	El. de vidro	Inicial	Calculado	Titulado	mg/l
A ₁	4	2	1,5	5	2	0,5	19,5	15,0	6,20	110,0	107,2	87,5	+ 30
B ₁	3	2	3	6	2	0	20,0	30,3	6,39	176,0	144,2	114,4	+ 30
C ₁	5	0	3	6	2	0	18,0	30,7	6,23	176,0	147,1	103,2	+ 44
D ₁	6	0	2	4	4	0	20,0	19,8	5,65	(¹)	507,0	381,5	+ 126
E ₁	8	4	2,9	10	4	0,9	33,7	29,0	6,20	224,4	200,1	159,1	+ 41

EM VASO HERMÉTICAMENTE FECHADO

A ₂	2	2	4	6	2	0	20,0	40,5	6,82	88,0	69,9	81,6	- 12
B ₂	1	2	2	3	2	0	14,0	20,0	6,85	44,0	32,6	45,1	- 13
C ₂	4	0	4	8	0	0	16,0	40,0	6,60	176,0	114,8	131,7	- 17
D ₂	24	0	4	28	0	0	56,0	40,0	6,39	176,0	174,0	165,2	+ 9
E ₂	4	10	4	8	10	0	56,0	39,8	6,52	176,0	128,9	161,8	- 33

(¹) Era desconhecida a quantidade inicial porque voluntariamente se acelerou a dissolução de CO₃Ca fazendo borbulhar CO₂ na solução.

Apreciação dos resultados. — Os resultados da série 1) mostram claramente que a titulação durante a qual haja comunicação com a atmosfera depois da agitação (e, por maioria de razão, durante toda a operação de titulação) conduz a resultados baixos. A agitação faz sempre passar para a fase gasosa quantidade importante de CO_2 que se escapa, pelo menos em parte, quando se faz mesmo por pouco tempo comunicação com o exterior. Para ter ideia da ordem de grandeza da perda, procedeu-se com as águas D_1 e E_1 da seguinte maneira: na mesma altura deitou-se água nas provetas de titulação e no vaso do potenciômetro; em seguida a proveta foi rolhada, agitada por simples inclinação, por 6 vezes, destapou-se durante um momento e repetiu-se a manobra 6 vezes. Mediu-se em seguida o pH no líquido das provetas.

Os resultados foram:

TABELA IV

Á G U A	pH		Perda de CO_2 (calc.)	‰ da perda
	Inicial	Final		
D_1	5,80	6,08	187 mg/l	52,0
E_1	6,47	6,74	74 "	46,5

Vê-se que a perda é considerável e, portanto, a técnica, que é indicada por vários autores, não é de aconselhar. É claro que na prática os erros são bastante menores, pois se faz obrigatoriamente uma segunda titulação num recipiente onde se deita previamente o volume de solução titulante que se encontrou na primeira titulação, e só depois a água, completando em seguida até ao ponto final. Mesmo assim, porém, as perdas de CO_2 na 2.^a titulação devem ser apreciáveis.

Por isso nos resolvemos a usar recipientes onde a titulação e a agitação se faziam sem comunicação com o ar exterior. Desta forma era também possível agitar enérgicamente acelerando o estabelecimento do equilíbrio. A forma adoptada ainda não é perfeita, mas resolve o problema.

Os números da coluna da tabela III referente a CO₂ livre «inicial» calcularam-se a partir do número de milivales de SO₄H₂ ou ClH que se fizeram reagir com CO₃Ca (1 mvale → 22 mg de CO₂) ou com CO₃HNa (1 mvale → 44 mg de CO₂). Vê-se que só excepcionalmente se encontram, mesmo quando da abertura do frasco pela primeira vez (todos os valores da tabela correspondem a esse momento) valores próximos daqueles.

Durante o estabelecimento do equilíbrio, como aliás seria de esperar, uma parte de CO₂ passa para a fase gasosa. Os valores mais próximos nem sempre correspondem aos frascos que ficaram mais cheios, mas sim àqueles que eventualmente sofreram menos agitação. Mesmo em vaso aberto, *se não se agitar, a quantidade de CO₂ dissolvido mantém-se constante* durante tempo apreciável: assim, no vaso do potenciômetro o valor de pH é absolutamente constante durante mais de 15 minutos.

Mas, de dia para dia e até em vaso fechado, a concentração de CO₂ nas águas diminui quando o volume da fase gasosa é apreciável mesmo quando se reduz ao mínimo a eventual agitação provocada pela inclinação do frasco ao vasar a amostra para as medidas antecedentes.

A tabela V dá exemplos dessa modificação:

TABELA V

ÁGUAS	pH			12.º dia (1)
	1.º dia	2.º dia	3.º dia	
A ₂	6,82	6,96	—	—
B ₂	6,85	6,94	6,93	7,37
C ₂	6,60	—	—	7,02
D ₂	6,39	—	—	6,94
E ₂	6,52	6,59	6,66	7,44

(1) Depois de passado do frasco para ampola de decantação, deixando em repouso alguns dias.

Como seria de esperar, a perda é função da concentração de CO_2 na fase líquida e vê-se que para a amostra B_2 não houve praticamente variação do pH entre o 2.º e o 3.º dia: esta água era a menos rica em CO_2 , 44 mg por litro iniciais. Ainda assim, passados alguns dias e depois de transferência para outro recipiente, este teor baixou para 9,8 mg/l.

Os valores da concentração, calculados, seriam nos três primeiros dias:

e os de titulação foram: $\left. \begin{array}{l} 32,6 - 26,6 - 27,0 \\ 45,5 - 55,5 - 50,5 \end{array} \right\} \text{mg/l respectivamente.}$

Nota-se que as diferenças entre os valores calculadas e determinados tendem a atenuar-se.

O mesmo se notou para a água E_2 , onde o teor de CO_2 foi:

Dias	1.º	2.º	3.º	12.º
Calculado:	128,9	107,2	92,8	15,5
Titulado :	161,8	125,1	108,6	16,5

Quando passámos a fazer a titulação em vaso fechado o sinal das diferenças modificou-se, com excepção da água D_2 : o cálculo dá valores mais baixos.

Faltava aqui averiguar se é o cálculo ou a determinação titulométrica que tem razão ainda que não se visse motivo para duvidar do método experimental. Viu-se que um afastamento mesmo sensível do pH de equivalência não pode ser responsável pelas diferenças encontradas.

Tratava-se de defeito de técnica? Verificada a natural suposição de que a agitação tem grande influência na variação de CO_2 dissolvido, é mais lógico supor que ao deitar a água no vaso do potenciômetro a quantidade de CO_2 é sensivelmente menor, pois que a solução já fora movimentada ao encher o recipiente para a titulação, operação que nas séries 1) e 2) era feita sempre primeiro que a do enchimento do vaso para o pH.

Efectuamos então mais uma série de ensaios com águas artificiais contendo apenas, para maior simplicidade, os iões CO_3H^- , Cl^- e Na^+ .

As respectivas soluções fabricaram-se desta vez em ampolas de decantação com rolha esmerilhada. A agitação para homogenizar foi reduzida ao mínimo e o espaço livre também era em todos os casos muito pequeno. Para encher os recipientes aliviava-se a rolha e abria-se a torneira, evitando turbilhões no líquido, que ia encher suavemente os vasos. Uma das vantagens desta maneira de proceder foi, como se vê na tabela, o conservar em solução quase toda a quantidade de CO₂ resultante da acção de ClH sobre CO₃HNa. As três soluções tinham a mesma força iónica.

TABELA VI

ÁGUAS	Composição, mvaes/l			Força iónica	CO ₂ — mg/l		
	CO ₃ H ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	2μ . 10 ³	Inicial	Calculado	Titulado
A ₃	2	6	8	16	88	80,6	81,5
B ₃	4	4	8	16	88	86,5	87,0
C ₃	2	6	8	16	176,0	170,0	161,9

Vê-se agora que a concordância é muito satisfatória. Comparando os resultados das tabelas III, VI e VII podemos concluir, como fundamental, que na série 1) foram más as técnicas da amostragem (tanto para a titulação como para a determinação do pH) e da operação de titulação. Na série 2) continuou imperfeita a amostragem, mas resolveu-se a questão da titulação. Finalmente, na série 3) (tabelas VI e VII) eliminaram-se quase por completo os erros de técnica. Ora dada a concordância agora encontrada nos valores da concentração de CO₂ e comparando as possibilidades dos erros de técnica na titulação e na determinação de pH, muito mais simples e rápida, chega-se à conclusão de que o método de cálculo que propomos é de preferir à titulação sempre que se disponha dum protenciómetro.

Quando não exista este instrumento e se queira dispensar a dosagem de CO₂ total, a titulação deve ser feita em vaso hermética-

mente fechado e dar-se-á atenção à exactidão do tom final. Além dum possível desvio no tom, que depende da sensibilidade da vista do operador, atender-se-á às outras causas de erro: existência fortuita de sobrepressão no vaso de titulação, volume final que não deve diferir sensivelmente do da testemunha, lentidão da reacção.

Para confirmar por fim que a presença dos iões cálcio e magnésio não introduz perturbação que não seja a prevista pela teoria de DEBYE, repetiram-se novamente as experiências com as águas da série 2) que primeiro se transferiram dos frascos para ampolas de decantação, deixando em repouso alguns dias e usando a técnica seguida para a série 3). Os resultados foram:

TABELA VII

ÁGUAS	Força iónica 10^3	CO ₂ livre mg/l.		Deduzido de CO ₂ total
		Calculado	Titulação	
B ₂	14,0	9,8	—	11,0
C ₂	16,0	38,4	38,6	—
D ₂	56,0	49,0	53,6	56,0
E ₂	56,0	15,5	16,5	15,4

Os valores da última coluna obtiveram-se fixando CO₂ total em solução de Cl₂Ba + OHAm e doseando CO₃Ba neutrimetricamente pelo método «de diferença». O método é imperfeito mas para quantidades de CO₂ tão pequenas (1 a 6 mg) nas tomas que tivemos de empregar, o método ponderal mais rigoroso, chamado de «evulsão e absorção» está sujeito a importantes causas de erro. Notámos acessoriamente que, ao contrário do que alguns autores afirmam e apesar do teor relativamente elevado de Ca⁺⁺ em B₂ e E₂ (especialmente nesta última: 200 mg/l), o precipitado obtido com a solução de Cl₂Ba + OHAm, não continha senão ténues vestígios daquele ião. A técnica seguida por CH. LEPIERRE e que consistia em dosar indirectamente CO₂, determinando Ba⁺⁺, não parece pois dever pôr-se de parte sem exame mais minucioso.

Em qualquer caso, porém, talvez haja vantagem em substituir o ião precipitante de CO_2 , isto é, usar de preferência solução de $\text{Cl}_2\text{Ca} + \text{OHAm}$. Com tomas suficientemente grandes de água, qualquer dos processos para dosear CO_2 , que fica todo no precipitado, pode conduzir a resultados de confiança.

Para o nosso objectivo, a dosagem de CO_2 total, que reconhecemos como indispensável em muitos casos, foi aqui apenas usada para indicar «ordem de grandeza»; em todo o caso os resultados não se afastam muito dos que se acharam por titulação e pelo cálculo.

Crítica das experiências. — Trabalhou-se numa zona de pH limitada, entre 5,65 e 7,44. Não se vê, porém, razão para não estender no sentido dos maiores valores de pH as conclusões sobre a legitimidade do cálculo. Abaixo de $\text{pH} = 5,7$ já os erros devidos à alcalinidade têm muita influência, sendo os afastamentos relativos consideráveis nas águas fracamente mineralizadas. Também para valores do índice de SÖRENSEN maiores que 7,5 o erro relativo pode ser grande, mas aqui o valor absoluto deixa de ter importância prática.

Haverá no entanto interesse em averiguar experimentalmente se continua a haver concordância ao longo de toda a zona 7,5-8,4 entre o cálculo e a realidade.

O número de experiências concludentes foi pequeno (6 águas artificiais).

A esta crítica se deve observar que mesmo as séries 1) e 2) deram resultados para o valor calculado duma ordem de grandeza próxima da prevista e que *logo que os defeitos de técnica se eliminaram a concordância se tornou boa*.

Em todo o caso o que fizemos até aqui o consideramos apenas como base para arreigar a nossa confiança na eficiência dum cálculo cujas bases teóricas já por si são boas. Mas para estabelecer em definitivo essa confiança, propomo-nos aproveitar o ensejo que nos dá a direcção do Laboratório do I. S. T. onde vêm muitas águas para análise da composição iónica.

As experiências responderão às críticas a) e b) e ainda poderão dar contribuição para elucidar o ponto que se segue.

As águas examinadas não continham uma substância que pode afectar o equilíbrio: a sílica.

Com efeito, ainda hoje se não sabe de certeza se nas águas com acidez dentro da zona que nos interessa agora, $\text{pH} = 5,0 - 8,4$ toda a sílica está no estado coloidal como alguns autores afirmam. Esta opinião não é, de resto, unânime. Assim SUCKLING (11) cita a opinião de que parte dessa substância existe nas águas sob a forma de Si_2O_5^- . Se assim for, sendo o ácido silícico um ácido fraco, também influirá no equilíbrio que condiciona o pH.

A favor da suposição do estado coloidal, estão os resultados das análises completas de muitas águas com reacção dentro daquela zona, que exigem para a igualdade do número dos aniões e dos catiões que a sílica não figure na tabela iónica.

Pelo contrário, a determinação colorimétrica clássica de SiO_2 , devendo em princípio dar só a sílica *dissolvida*, dá pelo menos em muitos casos valores quase iguais aos da dosagem gravimétrica de SiO_2 total. Isto se tem verificado no nosso laboratório onde está em curso um trabalho com tal propósito. Esta contradição de resultados experimentais não se levanta facilmente, a não ser que se verifique qualquer das duas suposições seguintes:

— ou a sílica coloidal, muito finamente dispersa, dá também a reacção com o molibdato;

— ou ela existe nas águas sob a forma de complexos com outros aniões: cloreto, sulfato ou mesmo bicarbonato.

Temos muitos exemplos de águas hipossalinas, em cuja mineralização existem essencialmente: CO_3H_2 , SiO_2 , CO_3H^- , com predominância precisamente da sílica.

Conclusões. — 1.^a) O processo de cálculo para determinar CO_2 livre das águas com base na alcalinidade, pH e força iónica dá valores suficientemente aproximados para águas cujas acidez actual esteja compreendida dentro da zona de pH que se indicou. Para isto é preciso que:

- a) a determinação de pH seja feita com rigor a $\pm 0,02$ pH;
- b) que a amostra seja convenientemente colhida e manipulada.

2.^a) Quanto se disponha dum potenciómetro com eléctrodo de vidro e haja que estabelecer a composição iónica da água (o que se faz hoje em dia obrigatoriamente em quase todos os casos) o processo é mais simples e menos sujeito a erros que a titulação directa, dispensando como esta a dosagem de CO_2 total.

3.^a) Usando a titulação directa deve ela ser conduzida de maneira a suprimir as perdas de CO_2 . Nem os tubos de NESSLER nem as provetas altas com rolha esmerilada (WINKLER), podem conduzir a resultados de confiança senão quando se trabalha junto ao local da colheita pelo método fastidioso das aproximações sucessivas.

4.^a) A técnica aconselhada, que se deduz do que fizemos, prevendo o caso mais desfavorável de querer fazer-se a determinação no laboratório, é a seguinte:

No local da colheita enchem-se directamente com a água duas ampolas de decantação de 400 — 500 ml de capacidade com rolha esmerilada que vede perfeitamente e tubo de escoamento o mais curto possível e aproximadamente do diâmetro do orifício do tampão da torneira esmerilada a que está ligado. As ampolas devem encher-se completamente de modo a suprimir-se qualquer espaço livre e a rolha deverá ser sujeita ao gargalo por cordel ou mola adequada. Pode então fazer-se o transporte sem apreensões.

As medidas executam-se destapando a ampola e enchendo imediatamente o vaso do potenciómetro (que já deve estar aferido e pronto a funcionar) e o recipiente de titulação que pode ser um simples balão de 200 ml com rolha donde sai um tubo de vidro de cerca de 0,4 cm de diâmetro ligado a um tubo de borracha flexível com pinça de МОХР. Este recipiente já deve conter 0,25 (1) ml de solução a 1 % no álcool a 70° de fenolftaleína e ter sido tarado. Um traço indicará o volume de 100 ml.

A determinação de pH realizar-se-á imediatamente, rectificando o resultado com mais duas ou três leituras durante um período

(1) Convém verificar se esta concentração é a que melhor convém à sensibilidade da vista do operador para obter tom correspondente a $\text{pH} = 8,25$.

de 10 minutos ⁽¹⁾. No entanto far-se-á a titulação com OHNa N/20 ou N/10, em microbureta, ligando a ponta ao tubo de borracha do balão, abrindo a pinça, juntando por pequenas porções o licor titulante e agitando. De vez em quando convém desligar o tubo da bureta depois de tê-lo apertado com a pinça, e arrefecer o balão com água torneira. Com um pouco de prática conseguem-se eliminar pequenas dificuldades inerentes a esta técnica.

O tom final, que deve persistir durante 5 minutos, fixa-se bem com a prática e deve corresponder a cor rósea *fraca, mas nítida* e não «apenas perceptível». O balão é então tarado novamente para conhecer a massa de água que se titulou e refere-se o volume de OHNa titulante a 1000 g (nos casos ordinários, 1000 ml).

Repetir então a titulação e medida do pH com a água da segunda ampola, procedendo da mesma maneira mas tendo já no balão um volume de solução titulante ligeiramente inferior ao que se gastou no 1.º ensaio. Depois da adição da água, fechando imediatamente o tubo com a pinça, agitar enérgicamente e esperar o tempo suficiente para a descoloração. Arrefecer então com água fria e completar cuidadosamente a titulação.

Quando o 1.º ensaio é bem praticado, o outro é apenas uma confirmação e pode em rigor dispensar-se.

Para águas com pouco CO₂ livre pode usar-se OHNa N/50.

E claro que são de manter as precauções de ordem geral: as soluções de OHNa devem ser isentas de carbonato, o conjunto «eléctrodo de vidro + eléctrodo de calomelanos» será bem lavado e deixado em contacto com água destilada durante 15 m. após a aferição com o tampão, etc.

5.^a) A mesma forma de colheita e transporte pode usar-se para as amostras destinadas a ensaios físico-químicos (condutividade eléctrica, índice crioscópico, etc.) quando se trate de águas minero-medicinais. Para as dosagens de CO₂ total e O₂ dissolvido são de preferir as técnicas habituais.

⁽¹⁾ Em regra, o período para estabelecimento do equilíbrio do eléctrodo é muito curto.

6.^a) O presente trabalho, no seu aspecto de verificação experimental das fórmulas que se deduzem da teoria das soluções, é considerado apenas como preliminar. Encontraram-se discrepâncias importantes, nomeadamente no cálculo dos erros, de que se não buscou nem a confirmação nem a explicação.

Quanto ao cálculo de CO_2 livre aproveitaremos todos os ensejos para confirmar a sua legitimidade com águas naturais.

Procuraremos também estudar a distribuição de CO_2 total por CO_3H^- e $\text{CO}_3^{=}$ nas águas de $\text{pH} > 8,4$ e especialmente desejamos examinar o caso das nossas águas sulfúreas primitivas (1).

RESUMÉ

Dans les eaux naturelles avec $\text{pH} < 8,4$ on peut calculer, avec précision suffisante, la teneur en CO_2 « libre » si on connaît la force ionique, l'alcalinité et la valeur de pH déterminée avec l'électrode de verre, en utilisant les activités « relatives », fonctions du pH .

Des expériences avec des eaux artificielles confirment l'exactitude des chiffres calculés et ont permis de perfectionner la technique courante de la détermination neutrimétrique directe de CO_2 .

SUMMARY

In natural waters in which $\text{pH} < 8,4$, knowing the ionic strength, the alkalinity and the pH value (determined with glass electrode) it is possible to estimate accurately the concentration of CO_3H_2 (« free CO_2 ») using the pH functions of the « relative » activities.

The usual method for the direct neutrimetric determination of free CO_2 is also perfectionated on the basis of a serie of experiments.

Lisboa, 26 de Abril de 1950.

(1) Trabalho realizado no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico — Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. HERCULANO DE CARVALHO : « Representação da análise das águas industriais », 2.º C. N. E., Porto, 1948.
- (2) D. S. M. MC KINNEY : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., vol. **3**, p. 191 (1931).
- (3) M. R. J. SAAL : Rec. Trav. Chim., **47**, 264 (1928), ref. em Kolthoff e Stenger (4).
- (4) I. M. KOLTHOFF e V. A. STENGER : « Volumetric Analysis », vol. 2.º, N. Y., 1947.
- (5) W. RIEMAN, J. D. NEUSS e B. NAIMAN : « Quantitative Analysis », N. Y., 1942.
- (6) P. S. ROLLER : J. A. C. S., **54**, 3485 (1932).
- (7) CARLOS COUTINHO e MARIA AMÁLIA COUTINHO : Jornal dos Farmacêuticos, 1945.
- (8) L. W. WINKLER : Z. an. Chem., **53**, 746 (1914), ref. em (4).
- (9) L. MEDICUS : « Massanalyse », Dresde, 1942.
- (10) S. G. SIMPSON : Ind. Eng. Chem., **16**, 709 (1924).
- (11) E. V. SUCKLING : « The Examination of Waters », Londres, 1943.