

DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL EM ÁGUAS ATRAVÉS DE DOIS PROCEDIMENTOS: INDICADOR COLORIDO E TITULAÇÃO DE GRAN

[Determination of total alkalinity in waters by using two different procedures: a colour indicator and the Gran plot curve]

José Roberto FERREIRA^{1,4}, Jefferson MORTATTI², Adalberto José MONTEIRO JUNIOR¹, Sandra Aparecida dos Santos EVANGELISTA³, Edison KUBO¹

¹ Pesquisador Científico - Centro de Estudos de Bacias Hidrográficas - CEBH, Instituto de Pesca, Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

² Pesquisador Científico - Laboratório de Isótopos Estáveis, Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, Universidade de São Paulo. Av Centenário 303, 13400-970 - Piracicaba, São Paulo

³ Agente de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica - CEBH, Instituto de Pesca

⁴ Endereço/Address: Instituto de Pesca - Av: Francisco Matarazzo 455 - São Paulo - Brasil. CEP: 05001-900

RESUMO

Determinou-se a alcalinidade total em águas coletadas na Represa de Guarapiranga, São Paulo, Brasil. Nessa conduta foram utilizados o método do indicador colorido (solução aquosa de metil orange 0,1% + solução aquosa de anilina azul 0,1%, na proporção de 1:1) e o da titulação de Gran. Os resultados foram, sem exceção, diferentes para todas as dez amostras analisadas, sendo que em 92% dos casos foram mais elevados com o método do indicador colorido. Verificou-se a exatidão dos métodos através de um controle de qualidade analítico constituído de uma solução diluída de NaOH. Para o método de Gran, elevados coeficientes de correlação foram obtidos em todas as amostras, sendo que foram utilizados somente três pontos na construção das curvas de titulação potenciométrica. Em vista dos resultados obtidos, disponibiliza-se uma planilha em Excel para que o cálculo de alcalinidade total utilizando os conceitos de Gran possa ser efetuado em análises de rotina.

Palavras chave: alcalinidade total, titulação de Gran, indicador colorido

ABSTRACT

The total alkalinity determination by two titration procedures was carried out in water samples collected at the Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil. For this, a dye indicator (0.1% methyl orange plus 0.1% blue anylin, 1:1) and the Gran plot titration methods were confronted. Results were different for all the ten samples selected in the assay, being higher up to 92% of the cases, when the indicator method was employed. To assess for the accuracy of the analysis, a quality control standard solution constituted of diluted NaOH was prepared and titrated by using both procedures. Related to the Gran titration, high correlation coefficients were obtained for all samples using only three points in the potentiometric curves. Based on this approach, an Excel worksheet is available, aiming that the determination of total alkalinity by Gran titration procedure can be carried out on routine basis with accuracy and feasibility.

Key words: total alkalinity, Gran titration, colour indicator

Introdução

A composição das águas naturais é controlada por processos biogeoquímicos. Do ponto de vista essencialmente químico dessa dinâmica, a água em seu ciclo natural interage com as rochas dissolvendo-as devido às suas propriedades ácidas, as quais lhe são conferidas fundamentalmente pelo CO₂ que contém. Em geral, é desse modo que as águas adquirem suas

características químicas; a composição é, basicamente, determinada pelos tipos de rochas consideradas durante o processo cíclico. O equilíbrio que se estabelece entre as cargas líquidas negativas (HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻), resultantes da dissociação de ácidos fracos, como a própria água e o ácido carbônico, com as cargas líquidas positivas (Na⁺, K⁺, Ca²⁺), oriundas de minerais intemperizados, como aluminossilicatos e carbonatos, determinam o valor

do pH da água (MOREL, 1994). Cada uma dessas duas quantidades iguais conceitua a alcalinidade, uma das variáveis químicas mais discutidas nos estudos de ambientes aquáticos e, ao mesmo tempo, uma das menos entendidas (STUMM e MORGAN, 1981), sendo, por isso, usada erroneamente em muitos casos (FAUST e ALY, 1981). A alcalinidade já foi, até mesmo, utilizada como medida de produtividade em sistemas aquáticos e está diretamente relacionada ao aumento de produção em tanques de cultivo intensivo de peixes (LE CREN e LOWE MCCONNELL, 1980).

A alcalinidade da água é definida por sua capacidade em neutralizar a soma total de ácidos presentes, e o seu inverso, a acidez, a capacidade em neutralizar a soma de bases. Pela teoria de Bronsted, essas bases são as unidades receptoras de prótons liberados na solução. O método de determinação da alcalinidade assenta-se neste princípio, no qual as bases existentes naturalmente na água irão neutralizar os prótons provenientes da adição de ácido com concentração conhecida. Na prática, esse procedimento corresponde à quantificação, em equivalentes por litro de água, dos ânions dissociados do ácido carbônico e outros ácidos fracos como o H_3PO_4 e o H_4SiO_4 (EDMOND, 1970). Os carbonatos, originários da dissolução das rochas carbonatadas, o CO_2 atmosférico e a respiração dos organismos aquáticos representam o grupo mais abundante dessas bases, sendo mencionados como referência para os métodos de análise para esta variável, ou alcalinidade de carbonato ($A_c = HCO_3^-$, CO_3^{2-}) (MOREL, 1994).

Dentre os métodos disponíveis para a determinação da alcalinidade, o da titulação com ácido forte é considerado o de referência, já que, durante o processo, tem lugar uma variação de pH, possibilitando o uso de soluções indicadoras (MANIASSO *et al.*, 1996), e ainda, por sua praticidade e por ser de uso generalizado em laboratórios de análises químicas. Nesta conduta, em que o próprio indicador pode induzir a erros, sobretudo em águas com baixo poder de tamponamento, verifica-se uma superestimativa da alcalinidade (TALLING, 1973).

Nesta pesquisa objetivou-se comparar as determinações de alcalinidade a partir da utilização de solução indicadora e do método potenciométrico (GRAN, 1952). Procurou-se ainda desenvolver e tornar disponível um programa para planilha Excel que permita o processamento rápido dos resultados experimentais, quando se tem um grande número de amostras (INSTITUTE OF FRESHWATER ECOLOGY, 1998).

Material e Métodos

Amostras de água coletadas em diferentes pontos da represa de Guarapiranga (23°43' S; 46°32' W) foram acondicionadas em frascos de vidro com tampa esmerilhada, os quais foram totalmente preenchidos para minimizar trocas gasosas. Tomadas alíquotas não filtradas de 50 mL, essas amostras foram analisadas, em triplicata, quanto à alcalinidade total pelos métodos de titulação com indicador e por titulação potenciométrica de Gran.

No primeiro caso, o volume especificado foi transferido para frasco erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se em seguida 4 gotas de solução indicadora mista (solução aquosa de metil orange 0,1% + solução aquosa de anilina azul 0,1%, na proporção de 1:1). Homogeneizadas durante a introdução de solução 0,02 N de H_2SO_4 através de bureta, as amostras apresentaram ponto de viragem em pH aproximadamente 4,5, quando a coloração passou de alaranjado para marron esverdeado.

A solução 0,02 N H_2SO_4 foi preparada a partir de 200 mL do estoque 0,1 N (3 mL H_2SO_4 conc. em 1 L H_2O), diluídos a 1 L em balão volumétrico contendo água deionizada livre de CO_2 . Após padronização com solução de Na_2CO_3 , determinou-se a normalidade do H_2SO_4 como sendo 0,02025 N.

Com auxílio de uma microbureta (Cole-Parmer) de 2,0 mL, com divisões de 0,002 ml (referência H-07846-00), procedeu-se a introdução de H_2SO_4 0,02025 N na amostra, sob agitação magnética constante. A cada volume gasto de ácido que fizesse o pH decrescer para aproximadamente 4,5, 4,0 e 3,7, estabelecia-se uma coordenada para construção da curva de titulação. O pH, determinado com eletrodo de vidro, foi estabilizado por um período de 1 minuto. Alguns autores mencionam a construção de curvas de titulação com até seis pontos, sendo três em pH alcalino e três pontos em pH ácido (TALLING, 1973). Segundo este último autor, pode-se obter as coordenadas para a construção da curva de titulação, através da seguinte equação:

$$F_2 = | \text{antilog}(-\text{pH}) | \cdot (V_0 + v), \quad \text{onde,}$$

V_0 - volume inicial de amostra

v - volume do ácido.

$| |$ - expressão matemática para módulo.

A curva da Figura 1 foi então construída utilizando-se os três valores de pH citados. Por extrapolação, determinou-se o volume de ácido gasto para neutralizar a alcalinidade da água, ponto onde a reta inter-

cepta o eixo x. Evidentemente, ao se estabelecer a curva de regressão dessa função, esse volume era calculado para $F_2 = 0$.

A título de exemplo, para a os dados relativos à curva da Figura 1, a qual foi obtida neste caso com 0,01N HCl, temos os seguintes volumes e os respectivos valores de pH:

- a) pH = 4,52 v = 0,2 mL; b) pH = 4,00 v = 0,34 mL; c) pH = 3,71 v = 0,61mL

a função F_2 para estas coordenadas foi estimada como sendo,

- a) $F_2 = 10^{-4,52} (5 + 0,2) = 0,000157$
 b) $F_2 = 10^{-4,00} (5 + 0,34) = 0,000534$
 c) $F_2 = 10^{-3,71} (5 + 0,61) = 0,001094$

Com os valores de F_2 estimados para os diferentes pHs, construiu-se a curva $F_2 = f(v)$, cuja reta é :

$$Y = 0,00226 X - 0,00027; \quad \text{eq. 1,}$$

para $Y = 0, \quad X = 0,119.$

De acordo com TALLING (1973), este valor de intersecção sendo utilizado na equação 2 permite estimar a alcalinidade em meq.L^{-1} .

$$\text{Alc. (meq.L}^{-1}) = (0,01 \cdot 1000/V_0) \cdot v, \quad \text{eq. 2,}$$

onde V_0 , volume da amostra e v, volume efetivo de ácido consumido.

Para avaliar as possíveis diferenças existentes entre os dois métodos, tomou-se, a título de exemplo, um lote de 12 amostras de água, e fizeram-se comparações dos respectivos valores de alcalinidade obtidos em cada um deles (Tabela 1). Para verificar a exatidão do método de Gran preparou-se uma série de dez amostras simuladas constituídas de solução de NaOH 10^{-4} N, como controle de qualidade analítico (Tabela 2).

Por facilidade de cálculo, optou-se, nesse exemplo didático, por utilizar 0,01M HCl como solução titulante e tomar 40 mL de solução de NaOH, pois 40 g é o próprio peso molecular da soda. Portanto, a alcalinidade esperada do padrão seria determinada da seguinte forma:

$$\text{Alc. } (\mu\text{E/L}) = n^0 \text{ eq NaOH} \cdot 1000/40 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1000/40 = 100$$

Essa mesma conduta foi adotada em ensaio conduzido nos Laboratórios do Centro de Estudos de Bacias Hidrográficas (CEBH), do Instituto de Pesca utilizando-se o método do indicador colorido. Os resultados são discutidos ao final deste trabalho.

Devido à grande demanda por determinações de alcalinidade em águas, foi construída uma planilha em Excel, de modo a agilizar os cálculos para esta variável pela titulação potenciométrica. Detalhes desse documento, bem como da utilização do programa podem ser solicitados aos autores no CEBH. As etapas seqüenciais, baseadas na metodologia de GRAN (1952), foram construídas a partir dos valores dos volumes de ácido gastos para a obtenção dos pHs 4,5, 4,0 e 3,7.

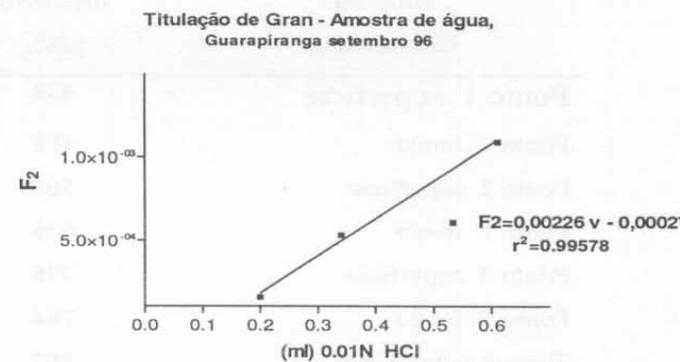


Figura 1 - Curva de Gran obtida através dos valores de F_2 e volumes de ácido relativos à titulação de uma amostra de água (Guarapiranga - setembro 1996)

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os valores de alcalinidade de 12 amostras de água coletadas na Represa de Guarapiranga, SP. Observa-se, à exceção do "Ponto 1 Superfície", que o método do indicador apresentou sempre valores mais elevados de alcalinidade, sendo a diferença mais significativa registrada em amostra de alcalinidade mais baixa: mais de 226 % (Tanque rede 02 superf.). Pelos valores de pH normalmente encontrados para este corpo d'água (vide material e métodos), não se deve esperar pela alcalinidade causada pelo ânion OH^- , nem pelo ânion, CO_3^{2-} os quais podem apresentar concentração de contribuição, para a alcalinidade total, ao redor de pH 9 (LE CREN e LOWE-MCCONNELL, 1980). A coloração da amostra, que é também uma das possíveis fontes de erro do método do indicador (VAN LOON, 1985), não pode ser incluída neste caso, pois as amostras se apresentavam transparentes, e seria,

no caso, um fator para consumir mais ácido a fim de que a viragem do indicador fosse perceptível.

Como a alcalinidade nas condições de ecossistemas tropicais é principalmente devida ao íon HCO_3^- (bicarbonato), o qual é, das espécies químicas aniônicas, a mais abundante nessas águas, é de se esperar incompatibilidades no balanço de cargas positivas e negativas de sistemas aquáticos (PAYNE, 1986) estudados por laboratórios que adotem o método do indicador para a determinação da alcalinidade.

Tabela 1 - Valores de alcalinidade total ($\mu\text{E/L}$) para amostras de água da Represa de Guarapiranga, SP, obtidos através da Titulação de Gran e pelo método do indicador

| Amostras Guarapiranga | Indicador $\mu\text{E/L}$ | Gran $\mu\text{E/L}$ | Diferença $\mu\text{E/L}$ |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Ponto 1 superfície | 434 | 455 | - 21 |
| Ponto 1 fundo | 488 | 403 | 85 |
| Ponto 2 superfície | 566 | 505 | 61 |
| Ponto 2 fundo | 636 | 510 | 126 |
| Ponto 3 superfície | 796 | 654 | 142 |
| Ponto 3 fundo | 764 | 699 | 65 |
| Tanque rede 02-sup. | 397 | 93 | 304 |
| Tanque rede 02-fundo | 325 | 236 | 89 |
| Montante superfície | 357 | 321 | 36 |
| Montante fundo | 388 | 299 | 89 |
| Jusante superfície | 395 | 319 | 76 |
| Jusante fundo | 404 | 327 | 77 |

Uma das grandes vantagens do método de Gran é a não necessidade de se fazerem considerações do pH do ponto final da titulação, no qual o equilíbrio da reação está totalmente deslocado para a direita, com o bicarbonato transformado em ácido carbônico H_2CO_3 ou CO_2 dissolvido ($\text{pH} \approx 4,5$). Neste ponto, o ácido adicionado consumiu todo o íon OH^- produzido pela hidrólise do bicarbonato. Utilizando três pontos para a construção da curva para cada amostra, não há também necessidade de uma calibração absoluta do pHmetro.

Pela importância da alcalinidade em química da água, e pela demanda de análises requeridas para esta variável, a utilização de método automático para os cálculos requeridos pode facilitar e agilizar as

Pela Tabela 2, que apresenta os resultados obtidos com o método de Gran na determinação da alcalinidade em solução simulada 10^{-4} M NaOH, controle de qualidade analítico, observa-se a exatidão deste procedimento, cujos valores obtidos em todas as situações estiveram muito próximos daquele esperado de $100 \mu\text{E.L-1}$. Os coeficientes de correlação para as retas foram iguais a unidade ou muito próximos a esta. Pequenos desvios podem ser creditados à própria variação do pH, o qual deveria situar-se ao redor de 10.

determinações, aumentando a potencialidade dos laboratórios. Tudo isso se encontra em Programa Excel, acessível à maioria das Instituições de pesquisa.

O desvio padrão dos resultados de alcalinidade apresentados na Tabela 2 foi igual a 1,8378 e o desvio padrão percentual de 1,7947. Em experimento semelhante realizado para o método do indicador colorido utilizando solução de 0,001N NaOH, obteve-se um desvio padrão de 24,1523 e desvio padrão percentual de 2,3335 (EVANGELISTA - Comunicação pessoal). Nessas condições experimentais a normalidade da solução de NaOH utilizada foi 10 vezes maior que aquela da solução de NaOH empregada na Titulação de Gran. Portanto, no ensaio com o indicador haveria mais bases de Bronsted para rece-

ber os prótons do ácido de mesma concentração adicionado nas duas situações, o que se configuraria

numa viragem de pH ainda mais sensível no experimento conduzido pelo método de Gran.

Tabela 2. Dados relativos à titulação de padrões de solução 0,0001 N NaOH, utilizados como controle de qualidade analítico (CQ) na determinação da alcalinidade (Alc) em águas pelo método de Gran

| CQ | pH | vol | ML H | pH | mL H | pH | mL H | pH | Alc. μEL ⁻¹ | r ² |
|-----|-------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|---------------------------|----------------|
| P1 | 9,98 | 40 | 0,655 | 4,18 | 0,800 | 3,98 | 1,100 | 3,74 | 101 | 0,99998 |
| P2 | 10,05 | 40 | 0,575 | 4,35 | 0,800 | 3,99 | 1,100 | 3,75 | 100 | 1,00000 |
| P3 | 9,87 | 40 | 0,575 | 4,35 | 0,800 | 3,99 | 1,100 | 3,75 | 100 | 1,00000 |
| P4 | 10,09 | 40 | 0,600 | 4,34 | 0,850 | 3,97 | 1,150 | 3,75 | 103 | 0,99997 |
| P5 | 10,02 | 40 | 0,610 | 4,35 | 0,850 | 3,99 | 1,175 | 3,75 | 106 | 0,99998 |
| P6 | 9,92 | 40 | 0,600 | 4,31 | 0,800 | 3,99 | 1,100 | 3,75 | 103 | 0,99992 |
| P7 | 9,91 | 40 | 0,600 | 4,35 | 0,900 | 3,94 | 1,200 | 3,74 | 102 | 0,99997 |
| P8 | 9,99 | 40 | 0,625 | 4,31 | 0,850 | 3,99 | 1,200 | 3,74 | 104 | 0,99997 |
| P9 | 9,86 | 40 | 0,600 | 4,33 | 0,850 | 3,97 | 1,150 | 3,75 | 102 | 0,99999 |
| P10 | 9,89 | 40 | 0,600 | 4,34 | 0,850 | 3,98 | 1,125 | 3,77 | 103 | 0,99999 |

vol= volume titulado ; mL H= mililitros de ácido consumido; r²=coeficiente de correlação linear

Nas determinações de alcalinidade em águas coletadas na Represa de Guarapiranga observou-se que o erro foi sempre mais elevado e variável quando empregado o método do indicador colorido, o que pode indicar a influência da matriz da amostra analisada nos resultados. Além disso, há que se considerar que a resolução da bureta utilizada (2mL) na determinação da alcalinidade pela titulação de Gran contribuiu para a exatidão dos resultados obtidos por aquele método. As soluções de controle de qualidade analítico permitem afirmar (Tabela 2) que a titulação de Gran constitui-se num método que encerra uma exatidão satisfatória para a determinação da alcalinidade em águas. O método do indicador pode levar a erros significativos na estimativa desta variável, sobretudo em amostras de baixa alcalinidade.

Conclusão

A determinação da alcalinidade em águas deve ser preferencialmente conduzida pelo método potenciométrico de Gran, por suas características de exatidão e praticidade.

O uso do indicador colorido pode resultar, em geral, em superestimativa do valor de alcalinidade.

A utilização de planilha em Excel favorece a aplicação da determinação da alcalinidade de águas em análises de rotina.

Agradecimentos - à FAPESP, por ser este trabalho resultado da permanência do Dr. Ferreira em estágio de pós-doutoramento na Inglaterra (Processo no 94/5884-1). Ao químico Eric Rigg, do Institute of Freshwater Ecology pelas valiosas discussões.

Referências Bibliográficas

- EDMOND, J.M. 1970 High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research*, Londres, 17:737-750.
- FAUST, S.D. e ALY, O.M. 1981 *Chemistry of natural waters*. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, 400 p.
- GRAN, G. 1952 Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, Londres, 121:661-671.
- INSTITUTE OF FRESHWATER ECOLOGY. 1998 Routine methods employed in the I.F.E, Windermere Chemistry Laboratory. WCM 10. p:1-3.
- LE CREN, E.D. e LOWE-MCCONNELL, R.H. 1980 *The functioning of freshwater ecosystems*. London, Cambridge University Press, 588 p.
- MANIASSO, N.; SAITO, S.; GINÉ, M.F.; JACINTHO, A.O. 1996 Catalytic determination of dissolved inorganic carbon in natural waters by flow injection spectrophotometry. *Analyst*, Londres, 121:1617-1619.

MOREL, M.M. 1994 Principles of aquatic chemistry. New York, John Wiley e Sons, 437 p.

PAYNE, A.L. 1986 *The ecology of tropical lakes and rivers*. New York, John Wiley e Sons. 301 p.

STUMM, W e MORGAN, J.J. 1981 *Aquatic chemistry*. New York, John Wiley e Sons, 2ed. 211 p.

TALLING, J. 1973 The application of some electrochemical methods to the measurement of photosynthesis and respiration in fresh waters. *Freshwater Biology*, Ambleside, 3:335-362.

VAN LOON, J.C. 1985 *Chemical analysis of inorganic constituents of water*. Florida, CRC Press, Inc. 3ed. 248 p.

| Year | Author | Title | Year | Author | Title | Year | Author | Title |
|------|-------------|------------------------------------------|------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------|------------------------------------------------------|
| 1994 | MOREL, M.M. | Principles of aquatic chemistry | 1973 | TALLING, J. | The application of some electrochemical methods to the measurement of photosynthesis and respiration in fresh waters | 1985 | VAN LOON, J.C. | Chemical analysis of inorganic constituents of water |
| 1986 | PAYNE, A.L. | The ecology of tropical lakes and rivers | 1981 | STUMM, W e MORGAN, J.J. | Aquatic chemistry | | | |

Abstract of the paper presented at the 1994 meeting of the International Association of Great Lakes Researchers (IAGLR) in Toronto, Canada, 1994. The paper describes the results of a study on the distribution of trace metals in the St. Lawrence River, a large river in the Great Lakes basin. The study was conducted in 1992 and 1993. The results show that the distribution of trace metals is highly variable and is influenced by many factors, including the flow of water, the presence of suspended matter, and the input of metals from various sources. The authors conclude that the distribution of trace metals in the St. Lawrence River is a complex phenomenon that requires further research.

The distribution of trace metals in the St. Lawrence River is a complex phenomenon that requires further research. The authors conclude that the distribution of trace metals in the St. Lawrence River is a complex phenomenon that requires further research. The authors conclude that the distribution of trace metals in the St. Lawrence River is a complex phenomenon that requires further research.