

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA PAULA NOGARETI GOMES

ESPECIAÇÃO DA ALCALINIDADE DA ÁGUA DO MAR

Florianópolis

2005

ANA PAULA NOGARETI GOMES

ESPECIAÇÃO DA ALCALINIDADE DA ÁGUA DO MAR

*Monografia apresentada ao Curso de Química,
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito para obtenção do grau de
Bacharel em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Florianópolis
2005

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus a vida e as oportunidades durante esta jornada.

Agradeço ao Prof. Bruno Szpoganicz a orientação, a amizade e a confiança depositada em mim durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais pelo constante incentivo.

Ao meu namorado Alexandre pelo carinho, a paciência e sobre tudo o seu amor.

Aos colegas do laboratório de Equilíbrio Químico, pelo apoio e ajuda sempre que precisei.

A todos os meus colegas pela amizade e companheirismo.

A Universidade Federal de Santa Catarina, os professores e funcionários do Departamento de Química pela oportunidade de concluir este trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Querer fazer o máximo, o perfeito, pode nos levar a não ver que o mínimo que pode ser feito, vale mais para transformar, do que o fazer-se nada e penas querer. É no real que podemos encontrar as possibilidades.”

Maria Elvira Carvalho

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	VI
1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	2
2.1. Composição Química da Água do Mar	2
2.2. Nutrientes da Água do Mar	3
2.2.1. Nitrogênio	3
2.2.2. Fósforo	4
2.2.3. Silício	4
2.3. O pH da Água do Mar	4
2.4. Salinidade e Força Iônica	5
2.5. Alcalinidade	6
3. OBJETIVOS	8
4. PARTE EXPERIMENTAL	9
4.1. Método da determinação das constantes de protonação	9
4.2. Titulação da água marinha artificial	10
4.3. Titulação de águas naturais	10
4.4. Método para a determinação da alcalinidade total de águas naturais, utilizando o método de Gran	11
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
5.1 Determinação das constantes de protonação	13
5.2 Medidas das quantidades molares das quatro principais espécies estudadas, que contribuem para a alcalinidade da água do mar	15
5.3 Medida das quantidades molares das espécies estudadas das amostras de águas naturais	16

5.4	Determinação da alcalinidade total de águas naturais com uso do método de Gran	20
6.	CONCLUSÕES	23
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistema utilizado na titulação potenciométrica. **9**
- Figura 2.** (A) Diagrama de distribuição de espécies da água do mar artificial em % *versus* pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante. **14**
- Figura 3.** Curva potenciométrica da água do mar coletada na Praia da Armação. **17**
- Figura 4.** (A) Diagrama de distribuição de espécies da amostra de água do mar coletada na Praia da Armação em % *versus* pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante. **19**
- Figura 5.** (A) Diagrama de distribuição de espécies da amostra de água do mar coletada na Praia do Pântano do Sul em % *versus* pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante. **20**
- Figura 6.** Gráfico da função de Gran (F) *versus* o volume de HCl adicionado durante a titulação da água do mar da praia da Armação. **21**
- Figura 7.** Gráfico da função de Gran (F) *versus* o volume de HCl adicionado durante a titulação da água do mar da praia do Pântano do Sul. **22**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Abundância dos principais elementos químicos na água do mar.	3
Tabela 2. Concentração média dos principais íons em água do mar que contribuem para a salinidade, em partes por mil por peso (g kg^{-1} ou g l^{-1}).	6
Tabela 3. Espécies utilizadas para a preparação da água do mar artificial, suas massas e concentração em número de moles de cada espécie.	10
Tabela 4. Identificação das amostras naturais e os dados climáticos do local.	11
Tabela 5. Constantes de protonação obtidas para as espécies responsáveis pela alcalinidade da água do mar em temperatura $25 \pm 0,05$ °C e força iônica 0,714 M (valores da literatura em parêntese). ¹⁸	13
Tabela 6. Valores médios das concentrações das espécies estudadas a partir de soluções de água marinha artificial, com pH 8,1, na temperatura de $25 \pm 0,05$ °C, com força iônica 0,714 M e seus respectivos erros.	15
Tabela 7. Valores médios das concentrações das espécies responsáveis pela alcalinidade das águas naturais, na temperatura de $25 \pm 0,05$ °C e força iônica normal de 0,714 M.	16
Tabela 8. Valores de alcalinidade total das amostras de águas do mar naturais em pH 8,3.	22

1. RESUMO

Neste trabalho é proposto um método potenciométrico para a determinação da alcalinidade das águas naturais e sua especiação. Os resultados potenciométricos são interpretados com a ajuda dos programas computacionais BEST7 e SPE. Este método é baseado nos equilíbrios ácido-básicos das espécies que contribuem para a alcalinidade das águas naturais. As titulações são feitas tanto para água marinha artificial como para amostras de água do mar coletadas nas Praias da Armação e Pântano do Sul, situadas em Florianópolis, SC. A alcalinidade total (A_T) de uma água natural é definida, segundo Dickson (1981) como o número de moles de íons hidrogênio equivalente para o excesso de aceptores de prótons (bases formadas de ácidos fracos, com constantes de dissociação $K \leq 10^{-4,5}$, a 25°C e força iônica zero) sobre doadores de prótons (ácidos com $K > 10^{-4,5}$) em 1 kg de amostra. São preparadas soluções de 1 L de água do mar artificial e tituladas com HCl $\sim 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica 0,714 M (devido aos sais dissolvidos). O mesmo é feito para as águas coletadas "in situ". As constantes dos equilíbrios ácido-básicos são calculadas para a força iônica da água do mar e as quantidades das espécies iônicas que contribuem para a alcalinidade (HCO_3^- , B(OH)_4^- , SiO(OH)_3^- e HPO_4^{2-}) são então determinadas com a ajuda do programa BEST7. Os resultados deste trabalho nos estimulam a aprimorar esta técnica, uma metodologia econômica, onde numa simples titulação potenciométrica é possível obter as quantidades de cada espécie química que contribuem para a alcalinidade, possibilitando um melhor controle da qualidade das águas naturais e do desenvolvimento da flora e fauna marinha.

Palavras chaves: Potenciometria, Alcalinidade, BEST7.

2. INTRODUÇÃO

A água do mar é uma solução salina concentrada, e em muitas partes do oceano ela é eficientemente misturada, tendo uma concentração uniforme. A força iônica é aproximadamente constante com Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} como os íons predominantes.¹ As principais espécies químicas que contribuem para essa grandeza são os íons bicarbonatos e borato. Outros íons contribuem muito pouco para a média iônica, mas também são de grande importância, como hidrogenossulfato, fluoreto de hidrogênio, dihidrogenofosfato e silicato.^{2,3} Entre várias propriedades importantes que essas espécies exercem, destaca-se o efeito tampão, mantendo o pH da água do mar constante, permitindo que se desenvolvam as formas de vida marinha que hoje conhecemos. A alcalinidade é, portanto, um dado importante para o controle da qualidade das águas naturais.⁴

Há também na água do mar gases dissolvidos, especialmente oxigênio, nitrogênio (provenientes da amônia encontrada na excreção dos animais) e dióxido de carbono, sendo que as percentagens dependem de fatores diversos como salinidade, temperatura da água, quantidade de espécies presentes, pH, e mais alguns parâmetros. Os microorganismos e os elementos que estão contidos na água do mar são os responsáveis pelo desenvolvimento de todo o corpo aquático, e uma pequena alteração em qualquer um dos componentes da água pode modificar e pôr em risco todo esse ecossistema.⁵

2.1. Composição Química da Água do Mar

A maioria dos 92 elementos químicos naturais estão presentes na água do mar de maneira ionizada ou combinada, ou ainda, como partícula em suspensão ou na forma coloidal, influenciando de forma indireta na alcalinidade.⁶

A tabela 1 mostra as concentrações e a quantidade total das principais espécies existentes na água do mar. Algumas delas não interferem na alcalinidade, mas contribuem para a manutenção da força iônica e servem como nutrientes para as espécies que participam da cadeia alimentar.

A importância de cada um dos elementos depende de sua interação para a formação de substâncias essenciais para vida. O carbono por sua vez é o suporte da

vida em qualquer parte da Terra, sendo um dos oito elementos dissolvidos mais abundantes nas águas dos oceanos.⁶

Tabela 1. Abundância dos principais elementos químicos na água do mar.⁶

Elemento	Símbolo	Concentração (mg L⁻¹)	Prováveis espécies dissolvidas	Quantidade total nos oceanos (toneladas)
Cloro	Cl	1,95x10 ⁴	Cl ⁻	2,57x10 ¹⁶
Sódio	Na	1,077x10 ⁴	Na ⁺	1,42x10 ¹⁶
Magnésio	Mg	1,290x10 ³	Mg ²⁺ , MgSO ₄ , MgCO ₃	1,71 X 10 ¹⁵
Enxofre	S	9,05x10 ²	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁺	1,2 X 10 ¹⁵
Cálcio	Ca	4,12x10 ²	Ca ²⁺	5,45 X 10 ¹⁴
Potássio	K	3,80x10 ²	K ⁺	5,02X10 ¹⁴
Bromo	Br	67	Br ⁻	8,86x10 ¹³
Carbono	C	28	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂ (g)	3,7 X 10 ¹³
Nitrogênio	N	11,5	N ₂ (g), NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	1,5 X 10 ¹³
Estrôncio	Sr	8	Sr ²⁺	1,06 X 10 ¹³
Oxigênio	O	6	O ₂ (g)	7,93 X 10 ¹²
Boro	B	4,4	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻ , H ₂ BO ₃ ⁻	5,82 X 10 ¹²
Silício	Si	2	Si(OH) ₄	2,64 X 10 ¹²
Fósforo	P	6 X 10 ⁻²	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻	7,93 X 10 ¹⁰

2.2 Nutrientes da Água do Mar

As condições ecológicas necessárias para o desenvolvimento de seres vivos dependem não somente da luz solar, mas também da existência de certas substâncias chamadas nutrientes. Os mais importantes nutrientes são o nitrogênio, o fósforo e o silício. Entretanto, outros elementos tais como o Fe, Mn, Cu, Zn, Co e Mo são também essenciais para o crescimento dos organismos marinhos.⁷

2.2.1 Nitrogênio

O ciclo do nitrogênio no mar é muito complexo.⁸ Ele está presente na água do mar como nitrogênio molecular; sais inorgânicos como nitrato (NO₃), nitrito (NO₂) e amônia (NH₃); compostos orgânicos nitrogenados e partículas de nitrogênio.⁹

As substâncias altamente reduzidas constituídas de amônia e compostos orgânicos nitrogenados, são em geral os produtos finais na assimilação de nitrogênio por plantas marinhas ou bactérias, contudo o nitrogênio molecular ou gasoso é a forma mais abundante no mar. As formas mais oxidadas de nitrogênio marinho são os nitritos e nitratos, estes compreendem cerca de ~ 65 % do nitrogênio, na forma não-gasosa. O nitrogênio inorgânico na forma combinada é utilizado pelo fitoplâncton marinho para a produção primária.⁸

2.2.2 Fósforo

Há uma variedade de formas de fósforo em água do mar, sendo este bastante importante não apenas para a estrutura de esqueletos dos fitoplânctons, mas também para a conversão de energia em todo e qualquer sistema biológico.^{8,9}

A maior entrada de fósforo no oceano provém do escoamento da terra.⁸ O fósforo está presente no mar, principalmente na forma de fósforo inorgânico (predominantemente íons ortofosfato, HPO_4^{2-}), fósforo orgânico e partículas de fósforo.⁹ Nas águas superficiais, as plantas microscópicas (fitoplânctons), usam fósforo inorgânico para o seu crescimento.⁸

2.2.3 Silício

O silício também é um importante nutriente no mar, e é usado para construir a estrutura sólida de flagelados silícicos, diatomáceas, radiolários e esponjas. Sua concentração varia mais que a de qualquer outro elemento oceânico.⁸

A sílica secretada pelos organismos é uma forma amorfa e hidratada, sua fórmula também é comumente escrita como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁵ Embora a forma da sílica presente no material do esqueleto de organismos seja em geral o SiO_2 , os organismos só podem extrair sílica da água do mar na forma de ácido silícico, H_4SiO_4 .⁸

2.3 O pH da Água do Mar

O pH da água do mar varia com a profundidade, temperatura, e localização geográfica,¹ sendo que, na maioria das águas da superfície em equilíbrio com a

atmosfera, o pH é de $8,2 \pm 0,1$.⁷ O decréscimo do pH ocorre geralmente à noite devido à respiração de organismos⁷ e o aumento das concentrações de CO_2 , tendo uma queda para 7,8 – 8,0, podendo alcançar valores de pH 7,5 ou menos em águas de salinidade reduzida ou em condições anaeróbicas, onde bactérias usam redução de sulfato como uma fonte de oxigênio para a decomposição de matéria orgânica liberando H_2S em solução.⁶ Já o aumento do pH ocorre, em geral, à tarde⁷ devido à abstração de CO_2 das águas da superfície durante a fotossíntese, mas este normalmente não excede 8,4.⁶

2.4 Salinidade e Força Iônica

Outra característica da água do mar é a abundância de sais dissolvidos, que é usualmente expressa como salinidade. A salinidade (S) é definida como o peso em gramas da matéria inorgânica dissolvida em 1 kg de água do mar depois de todo Br^- e I^- terem sido substituídos por Cl^- e todo HCO_3^- e CO_3^{2-} convertido para óxido.^{7,10} Em mais de 97 % da água do mar do mundo, a salinidade se situa entre 33 e 37 ‰¹⁰, sendo que em média, a água do mar tem uma salinidade de 35 ‰, ou seja, para cada litro de água do mar há 35 gramas de sais dissolvidos.¹¹

Por causa da evaporação excessiva e a pouca mistura com a água do oceano aberto, a salinidade pode elevar-se em algumas regiões, tal como o Mediterrâneo, atingindo um valor de 40 ‰.¹

A Tabela 2 lista os 11 principais íons que fazem parte de 99,9 % dos constituintes dissolvidos da águas do mar que contribuem para a salinidade.

A força iônica da água do mar estabelecida pelas concentrações dos principais constituintes é de $0,714 \text{ mol L}^{-1}$ correspondente para uma salinidade de 35 ‰.¹

Tabela 2. Concentração média dos principais íons em água do mar que contribuem para a salinidade, em partes por mil por peso (g kg^{-1} ou g L^{-1}).⁶

Íons	‰ por peso	
Cloreto, Cl^-	18,980	total de íons negativos (ânions) = 21,861 ‰
Sulfato, SO_4^{2-}	2,649	
Bicarbonato,* HCO_3^-	0,140	
Brometo, Br^-	0,065	
Borato, H_2MO_3^-	0,026	
Fluoreto, F^-	0,001	
Sódio, Na^+	10,556	total de íons positivos (cátions) = 12,621 ‰
Magnésio, Mg^{2+}	1,272	
Cálcio, Ca^{2+}	0,400	
Potássio, K^+	0,380	
Estrôncio, Sr^{2+}	0,013	
Salinidade Total	34,482 ‰	

* inclui carbonato, CO_3^{2-} .

2.5 Alcalinidade

A alcalinidade ou capacidade de neutralizar ácidos das águas naturais, tem sido considerada como um importante parâmetro em estudos de acidificação, produção primária e fluxo de CO_2 . A distribuição da superfície alcalina no oceano aberto é principalmente controlada pelos fatores que governam a salinidade. Outros processos não-conservativos, tais como precipitação e dissolução de carbonato de cálcio biogênico, podem também contribuir para a variabilidade da alcalinidade total (A_T). Em contraste, os nutrientes e outras variáveis de CO_2 (por ex., carbono inorgânico total, pH e fugacidade de CO_2), processos biológicos tais como, fotossíntese e oxidação de matéria orgânica têm pouca influência direta na alcalinidade.¹³

A alcalinidade da água do mar pode ser expressa em termos do valor de ácido forte necessário para levar a reação a um determinado ponto final em um dado volume de solução.⁹ Historicamente, a alcalinidade total tem sido definida como o número de equivalentes de ácido forte requerido para neutralizar 1 dm^3 (ou 1 kg) de

água do mar para o ponto final equivalente à formação de ácido carbônico a partir de carbonato.¹⁴

A alcalinidade total foi definida por Millero,⁷ em águas óxicas, como:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{MgOH}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

Onde o bicarbonato (HCO_3^-) é o principal constituinte básico, seguindo em importância pelo carbonato (CO_3^{2-}) e borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$).¹⁵ Para águas anóxicas, HS^- e NH_3 podem também contribuir para a alcalinidade total.⁷

A alcalinidade em águas da superfície é bem correlacionada com a salinidade (para uma salinidade de 35 ‰ a alcalinidade é $\sim 2300 \mu\text{eq L}^{-1}$), e as variações em alcalinidade são devidas principalmente às diferenças de salinidade.⁹

Em águas quentes (águas de superfície), a alcalinidade é relativamente baixa devido ao rápido crescimento de organismos, usando carbonato e o consumo de nutrientes durante a produção primária. Em águas profundas, o aumento da alcalinidade reflete a presença de excesso de cálcio, que é liberado pelo resultado do aumento do grau de dissolução de carbonato com a profundidade na coluna d'água e no sedimento subjacente.⁹

Vários métodos titulométricos têm sido usados para determinar a alcalinidade. Estas titulações são realizadas até um determinado pH que é detectado pelas técnicas visuais ou fotométricas usando alaranjado de metila como indicador ácido-base. São também usados titulações potenciométricas para a estequiometria de pH do sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$.¹² Todas as técnicas são baseadas na definição de alcalinidade, que assume HCO_3^- e CO_3^{2-} como os íons mais abundantes dissolvidos na água, assim a alcalinidade pode ser considerada como sendo igual à alcalinidade de carbonato (A_c).¹²

$$A_T = A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Alguns métodos computacionais têm sido desenvolvidos para o tratamento de dados obtidos em titulações potenciométricas deste tipo. Estes métodos têm permitido determinar as quantidades das espécies iônicas que contribuem para a alcalinidade da água do mar, fornecendo-nos resultados com grande precisão e exatidão .

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia para a determinação da alcalinidade das águas naturais e sua especiação, utilizando os programas computacionais BEST7 e SPE.

3.2 Objetivos Específicos

I – Determinar as constantes de protonação das bases fracas que contribuem para a alcalinidade, na condição de força iônica da água do mar;

II – Utilizar o programa BEST7 e SPE/SPEPLOT no tratamento e interpretação dos dados e curvas potenciométricas de amostras de águas marinhas artificiais;

III – Utilizar a metodologia desenvolvida para a especiação em amostras de águas do mar coletadas “in situ” nas praias da Armação e Pântano do Sul.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Método da determinação das constantes de protonação

As titulações foram realizadas numa célula termostaticada em $25 \pm 0,05$ °C, em atmosfera inerte (gás argônio). Cada solução experimental foi titulada no mínimo três vezes, e feita a média das constantes potenciométricas. Anteriormente as titulações o eletrodo foi calibrado com soluções de HCl diluído para leitura direta de $-\log [H^+]$. Os valores de pH da titulação foram lidos com um pH metro (Corning 350) equipado com eletrodos de vidro e de referência Ag/AgCl (contendo KCl 4 mol L⁻¹) da Thomas.

Foram determinadas individualmente as constantes potenciométricas dos íons bicarbonato, hidrogenofosfato, dihidrogenoborato e trihidrogenosilicato usando-se 50,0 ml de solução 0,1 mmol de cada íon e tituladas com HCl $\sim 0,02$ mol L⁻¹ com o uso de uma bureta automática de marca Schott (modelo TRITONIC T80/20), sob agitação constante. A força iônica de todas as soluções preparadas, foram mantidas constantes, no valor da força iônica da água do mar (0,714 mol L⁻¹) durante as titulações, através da adição de NaCl (Merck). Adicionou-se ~ 1 mL de base (KOH $\sim 0,1$ mol L⁻¹) a cada titulação para chegar até o pH desejado.

Depois de realizadas as titulações, os dados foram interpretados pelo programa computacional BEST7 e as constantes potenciométricas foram determinadas.¹⁶

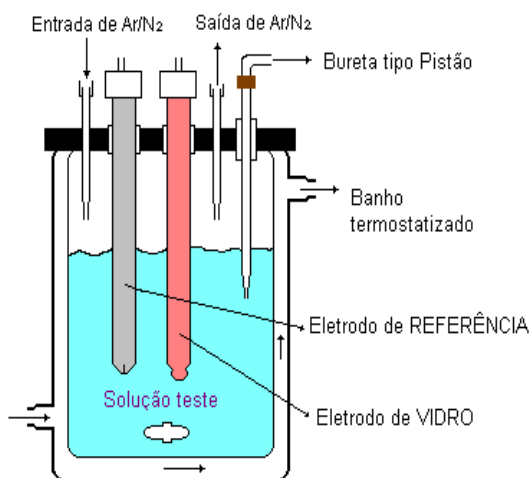


Figura 1. Sistema utilizado na titulação potenciométrica.

4.2 Titulação da água marinha artificial

As soluções da água marinha artificial foram preparadas de acordo com o método de Millero, sendo acrescentado os sais SiO_2 e KH_2PO_4 , para a possível determinação da alcalinidade total. As quantidades utilizadas de cada íon são mostradas na Tabela 3. As titulações potenciométricas foram realizadas usando-se 50,0 ml de solução de água do mar artificial e tituladas com $\text{HCl} \sim 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação constante. As titulações foram realizadas numa célula termostatizada em $25 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera inerte (gás argônio).

Foram realizados os cálculos dos dados de cada titulação no programa BEST7, para determinação das quantidades em mmol das principais espécies presente e plotados os gráficos no programa SPE/SPE PLOT.¹⁶

Tabela 3. Espécies utilizadas para a preparação da água do mar artificial, suas massas e concentração em número de moles de cada espécie.⁷

Sais	Quantidade (g kg^{-1})	mol kg^{-1}	Massa Molecular (g mol^{-1})
NaCl	23,9849	0,41040	58,443
Na_2SO_4	4,0111	0,02824	142,037
KCl	0,6986	0,00937	74,555
NaHCO_3	0,1722	0,00205	84,007
KBr	0,1000	0,00084	119,006
H_3BO_3	0,0254	0,00041	61,832
NaF	0,0029	0,00007	41,988
MgCl_2	5,0290	0,05282	95,211
CaCl_2	1,1409	0,01028	110,986
SrCl_2	0,0143	0,00009	158,526
$\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0,0020	0,00003	60,0843
KH_2PO_4	0,0083	0,00006	136,085

4.3 Titulação de águas naturais

As amostras foram coletadas em frascos de vidro, lavados no mínimo três vezes com a própria amostra, em uma profundidade de aproximadamente 1 metro. Estas foram mantidas em uma temperatura de 4°C , até a realização das titulações.¹⁷

As titulações foram realizadas em um período menor do que 24 horas após a coleta. Sendo analisadas da mesma maneira como foram analisadas as amostras de água do mar artificial, deixando-as atingir a temperatura ambiente.

Os cálculos foram realizados no sentido de determinar as espécies que estariam presentes nas amostras e da quantidade de cada espécie presente.

As amostras de água do mar estão identificadas e mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Identificação das amostras de água naturais e os dados climáticos do local.

Espécie	Local	Data	Horário	Temperatura ambiente	Temperatura da água	Situação climática
Amostra 1	Pântano do Sul	22/05/2005	16:00	17°C	18°C	Vento Sul, Ensolarado
Amostra 2	Armação	26/05/2005	14:30	23°C	23°C	Vento Sul, Ensolarado

4.4 Método para a determinação da alcalinidade total de águas naturais, utilizando o método de Gran

Foram adicionados 50,0 mL das amostras naturais com 3 gotas de alaranjado de metila em uma célula potenciométrica, sob agitação constante e tituladas com HCl 0,02 mol L⁻¹ com o uso de uma bureta automática até uma mudança de coloração da solução e anotado o valor do volume do ponto de equivalência.¹⁷

Construiu-se uma reta com os cinco pontos relativos aos volumes de ácido adicionados em excesso. No cálculo da alcalinidade total (A_T), empregou-se o volume de equivalência, que foi obtido a partir do ponto de intersecção da reta com a abscissa (eixo do volume de ácido consumido).⁷

Os cálculos foram realizados a partir da seguinte fórmula:

$$[A_T] \text{ mM} = T \cdot M \cdot 1000 / V \quad \text{“alcalinidade total”}$$

Onde: T = volume médio (mL) de solução ácida gasto até o ponto de equivalência
M = concentração em mol L⁻¹ exata da solução ácida
V = volume da amostra (mL)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação das constantes de protonação

Foram escolhidas quatro espécies principais que contribuem para a alcalinidade da água do mar, pois estas apresentam diferentes valores de constantes de protonação, o que facilita a análise da eficiência do método. Foram feitas titulações potenciométricas das quatro espécies separadamente. Titulou-se usando como agente titulante o HCl ~ 0,02 mol L⁻¹.

Através dos dados das titulações potencimétricas, foram calculados, com auxílio do programa computacional BEST7, os valores das constantes de protonação de cada espécie. Na Tabela 5 mostra-se os valores das constantes de protonação experimentais e da literatura¹⁸, para as espécies responsáveis pela alcalinidade da água do mar (em logaritmo).

Tabela 5. Constantes de protonação obtidas para as espécies responsáveis pela alcalinidade da água do mar em temperatura 25 ± 0,05 °C e força iônica 0,714 M (valores da literatura em parêntese).¹⁸

Espécie	Equação de Equilíbrio	Log K
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$	$[\text{HA}^-] / [\text{H}^+] [\text{A}^-]$	9,68 (9,53)
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$[\text{H}_2\text{A}] / [\text{H}^+] [\text{HA}^-]$	6,23 (5,97)
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$[\text{H}_2\text{B}^-] / [\text{H}^+] [\text{HB}^{2-}]$	6,40 (6,38/6,51/6,98)
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	$[\text{H}_3\text{B}] / [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{B}^-]$	1,82(1,82)
$\text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$	$[\text{HC}] / [\text{H}^+] [\text{C}^-]$	8,82 (8,75/8,85/8,97)
$\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	$[\text{HD}^-] / [\text{H}^+] [\text{D}^-]$	9,46 (9,47 ^b)

^b Valores de log K para a força iônica 0,5 M

Observa-se na Tabela 5 que os valores das constantes de protonação obtidas e os valores da literatura¹⁸ são semelhantes. Algumas diferenças podem ser devidas a diferentes forças iônicas, ou condições experimentais.

5.2 Medidas das quantidades molares das quatro principais espécies estudadas, que contribuem para a alcalinidade da água do mar.

Para estimar a exatidão deste procedimento, a metodologia desenvolvida foi testada na especificação da alcalinidade da água marinha artificial, onde as concentrações dos componentes são previamente conhecidas.

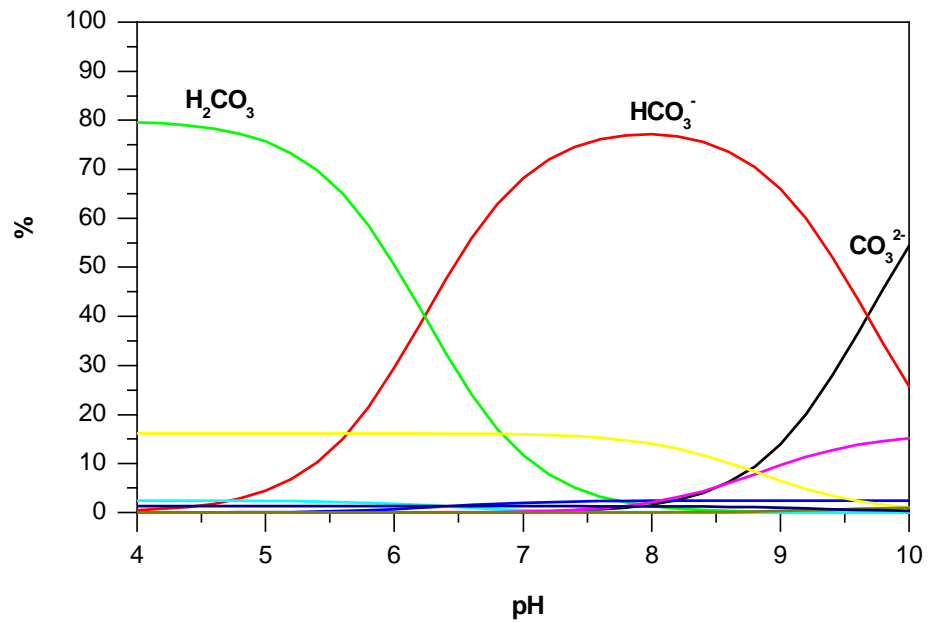
Com o preparo dessas soluções foi possível comparar as quantidades determinadas com aquelas previamente conhecidas para a água do mar artificial e calcular o erro experimental das quantidades molares das quatro espécies estudadas. A Tabela 6 apresenta as concentrações médias das principais espécies responsáveis pela alcalinidade, calculadas através das soluções de água marinha artificial e seus respectivos erros.

Tabela 6. Valores médios das concentrações das espécies estudadas a partir de soluções de água marinha artificial, com pH 8,1, na temperatura de $25 \pm 0,05$ °C, com força iônica 0,714 M e seus respectivos erros.

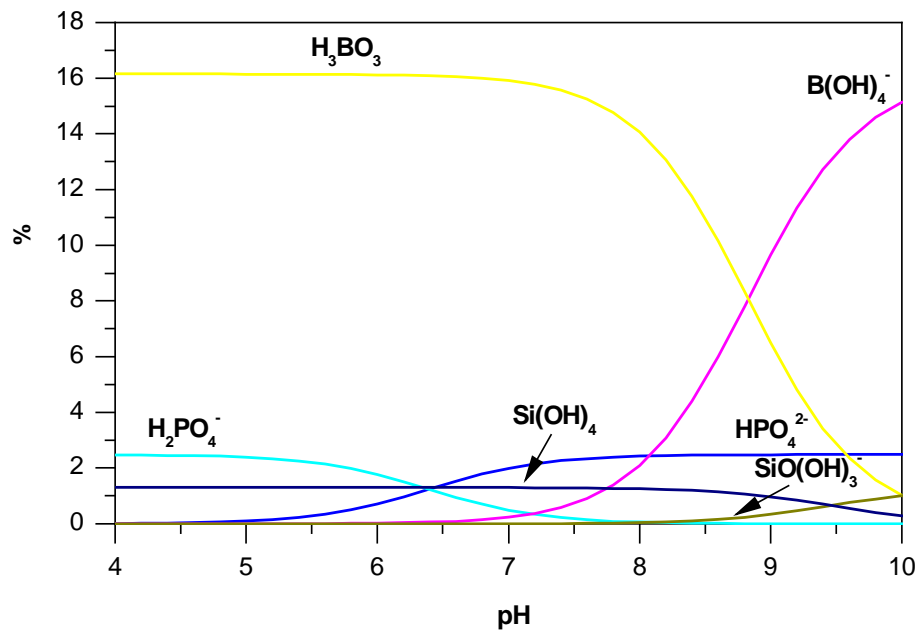
Espécie	Quantidade (mmol L ⁻¹)	Erro Experimental (%)
HCO ₃ ⁻	2,0540	0,2
B(OH) ₄ ⁻	0,4142	0,4
HPO ₄ ²⁻	0,0620	1,7
SiO(OH) ₃ ⁻	0,0334	0,4

Como podem ser visto, os resultados são bem animadores, com erros menores do que 2 %. A partir desta, a alcalinidade total foi determinada usando-se a definição de Millero.⁷

A distribuição das espécies presentes na alcalinidade das águas marinhas artificiais aparece nos gráficos das Figuras 2A e 2B, que foram obtidos com o *software* SPEPLOT¹⁶, usando-se as constantes e as quantidades de milimoles que foram calculados com o programa computacional BEST7.



(A)



(B)

Figura 2. (A) Diagrama de distribuição de espécies da água do mar artificial em % versus pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante.

No diagrama de distribuição de espécies observa-se (através dos pontos de máximo das curvas) que em pH ~ 10 as quatro espécies estão desprotonadas. À medida que o pH diminui, ocorrem as protonações dessas espécies.

Em pH 8,1, que é o valor médio para as águas marinhas, a espécie predominante é o íon bicarbonato (HCO_3^-), seguido das espécies iônicas dihidrogenoborato (B(OH)_4^-), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e trihidrogenossilicato (SiO(OH)_3^-).

Segundo Millero, a alcalinidade total da água do mar é definida como a concentração de todas as bases que podem aceitar íons H^+ quando uma titulação é feita com HCl para o ponto final de ácido carbônico.

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{MgOH}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$A_T = [1,9825] + 2[0,0548] + [0,0663] + [10^{-5,68}] - [10^{-8,10}] + [0,0014] + [0,0623]$$

$$A_T = 2,222 \text{ mmol L}^{-1}$$

As concentrações dos íons MgOH^+ e PO_4^{3-} foram desprezadas, pois suas concentrações são muito baixas, ficando dentro do erro experimental. O valor encontrado para a alcalinidade total da água do mar artificial está um pouco abaixo do valor apresentado na literatura para as águas da superfície ($2,3 \text{ mmol L}^{-1}$).

5.3 Medida das quantidades molares das espécies estudadas das amostras de águas naturais

A comprovação do método com o uso de águas marinhas artificiais, possibilitou a realização de titulações potenciométricas com amostras de água do mar, coletadas "in situ". Fez-se então a especiação das amostras coletadas nas praias da Armação e Pântano do Sul, situadas em Florianópolis, e com os dados das titulações potenciométricas, foi possível determinar, com o auxílio do programa BEST7, as quantidades molares das quatro espécies em estudo (Tabela 7).

Tabela 7. Concentrações das espécies responsáveis pela alcalinidade das águas naturais, na temperatura de $25 \pm 0,05$ °C e força iônica normal de 0,714 M, coletadas “in situ”.

Amostra	Bicarbonato (mmol l⁻¹)	Fosfato (mmol l⁻¹)	Borato (mmol l⁻¹)	Silicato (mmol l⁻¹)
Armação	2,3146	0,0588	0,4310	0,0350
Pântano do Sul	2,3526	0,0670	0,4228	0,0342

Analisando os valores da Tabela 7, observa-se que existe pequena variação das espécies, na comparação entre os dois locais de coleta. Há quantidades maiores nas concentrações dos íons bicarbonato em relação à solução preparada no laboratório. Este aumento pode ter sido causado pela formação e dissolução de CaCO_3 . As diferenças encontradas para as espécies analisadas nos dois pontos amostrados devem-se principalmente à distribuição e localização geográfica de cada ponto.

A ordem de grandeza dos ânions detectados, responsáveis pela alcalinidade da água do mar, de maneira geral é: Carbonatos > Boratos > Fosfatos > Silicatos.

A curva de titulação potenciométrica da amostra de água coletada na praia da Armação é mostrada na Figura 3.

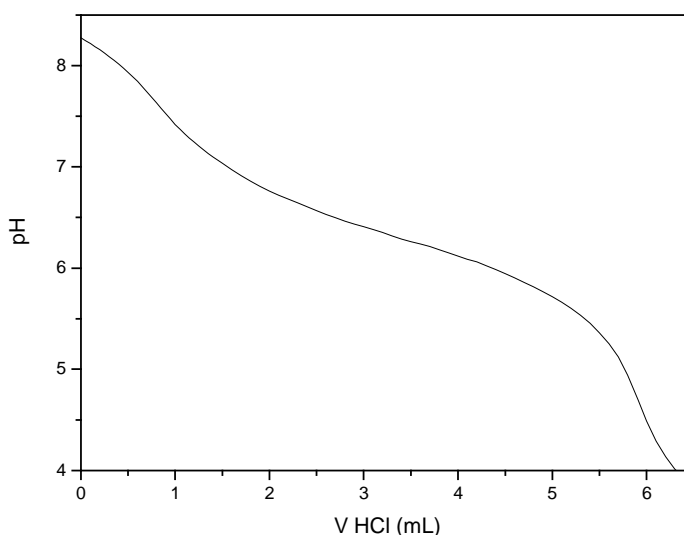
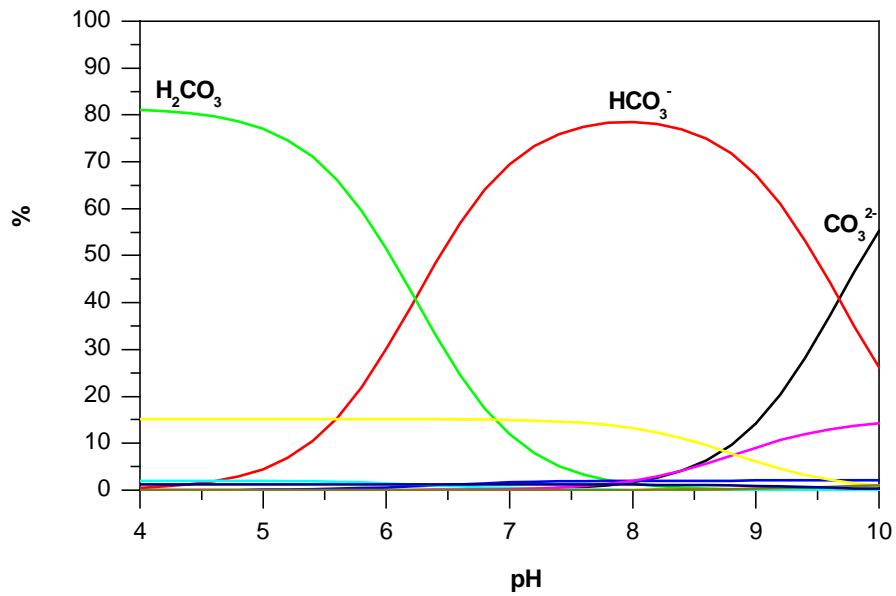


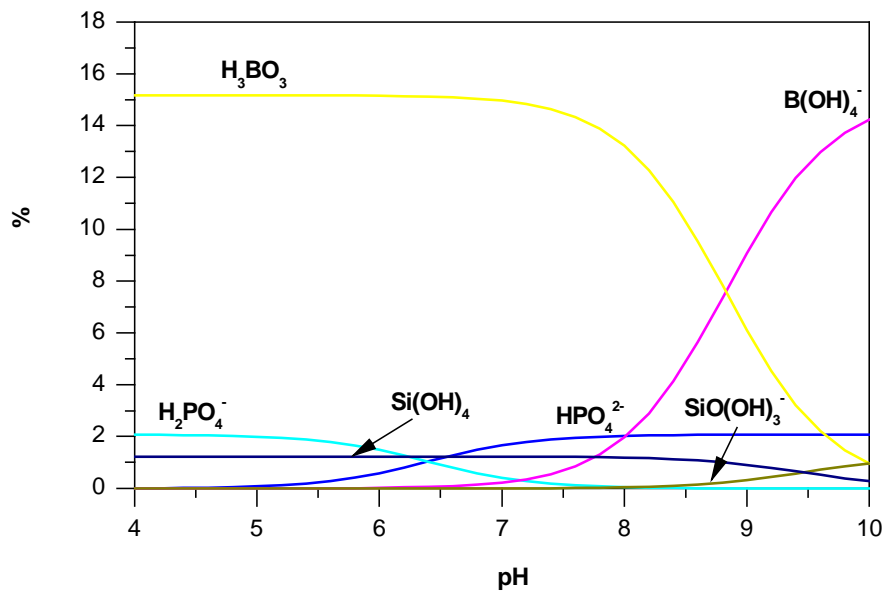
Figura 3. Curva potenciométrica da água do mar coletada na Praia da Armação.

Analisando a curva, não é surpresa que o pH da água do mar varie em média de 7,8 à noite e 8,3 de dia, devido ao processo de fotossíntese. É que a região tamponada próxima de pH 8 é pequena. O tampão é maior de pH 7 a pH 5,5.

A distribuição das espécies presentes na alcalinidade das águas marinhas de amostras coletadas nas praias da Armação e Pântano do Sul são apresentadas nos gráficos das Figuras 4 e 5 respectivamente, que foram obtidos com o *software* SPEPLOT¹⁶, usando-se os milimoles e as constantes que foram calculados com o programa computacional BEST7.



(A)

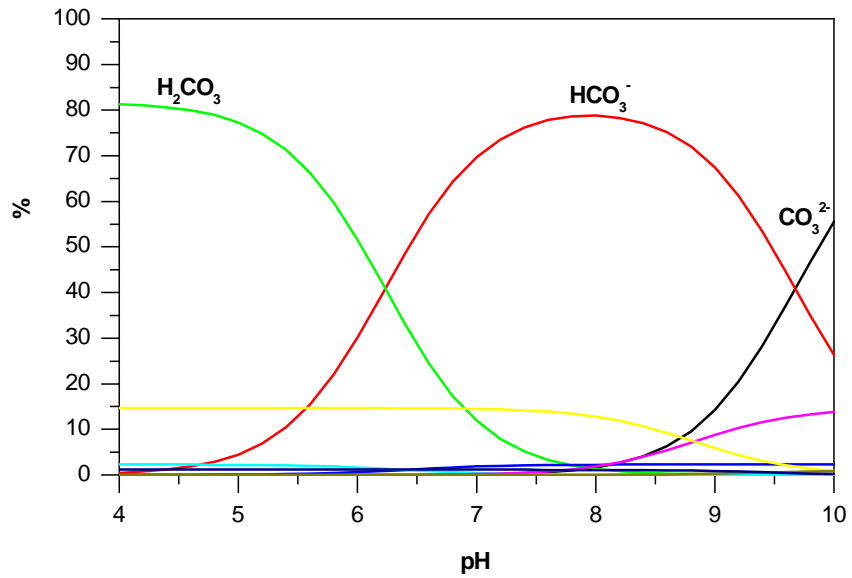


(B)

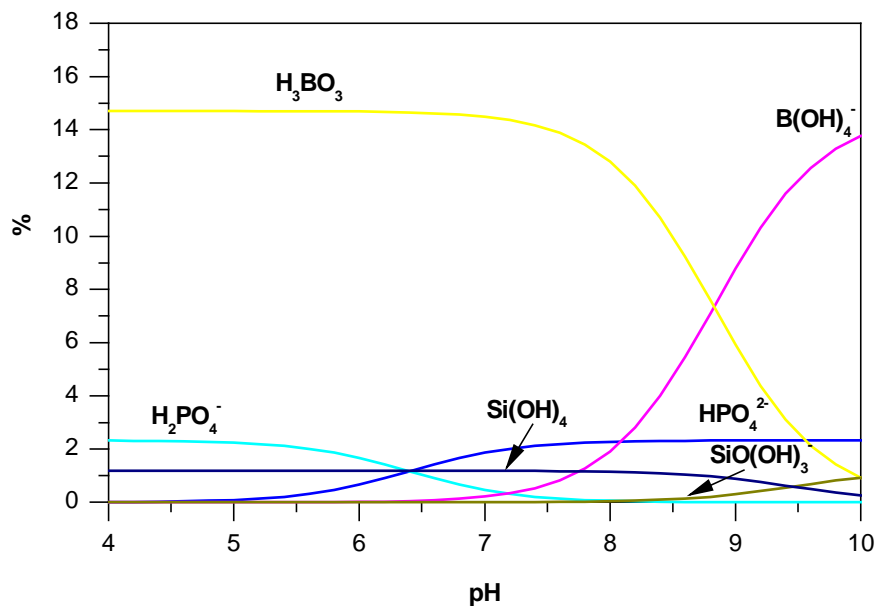
Figura 4. (A) Diagrama de distribuição de espécies da amostra de água do mar coletada na Praia da Armação em % versus pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante.

No diagrama de distribuição de espécies da Figura 3, observa-se que após incrementos de ácidos serem adicionados, em torno de pH 8,0 existe a máxima

concentração do íon bicarbonato (78,7 %), em pH 7,8 há a máxima concentração do ácido silícico (1,3 %), em pH 6,5 todo o ácido bórico tem-se formado (15,2 %) e em pH 5,0 existe a máxima concentração do íon dihidrogenofosfato (2,1 %).



(A)



(B)

Figura 5. (A) Diagrama de distribuição de espécies da amostra de água do mar coletada na Praia do Pântano do Sul em % versus pH. (B) Diagrama de distribuição de espécies menos o bicarbonato como o íon predominante.

No diagrama de distribuição de espécies da Figura 4, observa-se que após incrementos de ácidos serem adicionados, em torno de pH 8 existe a máxima concentração do íon bicarbonato (79,0 %), em pH 7,8 há a máxima concentração do ácido silícico (1,3 %), em pH 6,5 há máxima concentração do ácido bórico (14,7 %) e em pH 5,0 existe a máxima concentração do íon dihidrogenofosfato (2,4 %).

5.4 Determinação da alcalinidade total de águas naturais com uso do método de Gran

Em comparação com o método apresentado, fez-se a titulação das amostras de água do mar usando-se o método de Gran. O método de Gran evita estabelecer a curva completa de titulação. Baseia-se no fato de que a principal reação, após o ponto de neutralização, é o aumento de $[H^+]$ devido à adição de um excesso de ácido.

Os cálculos da alcalinidade total (A_T) das águas naturais pelo método de Gran foram realizados a partir dos gráficos da Figura 6 e 7, empregando-se o volume de equivalência, que foi obtido a partir do ponto de intersecção da reta com a abscissa (eixo do volume de ácido consumido). Onde a função de Gran é definida pela equação:

$$F = V_{amostra} \times 10^{-pH}$$

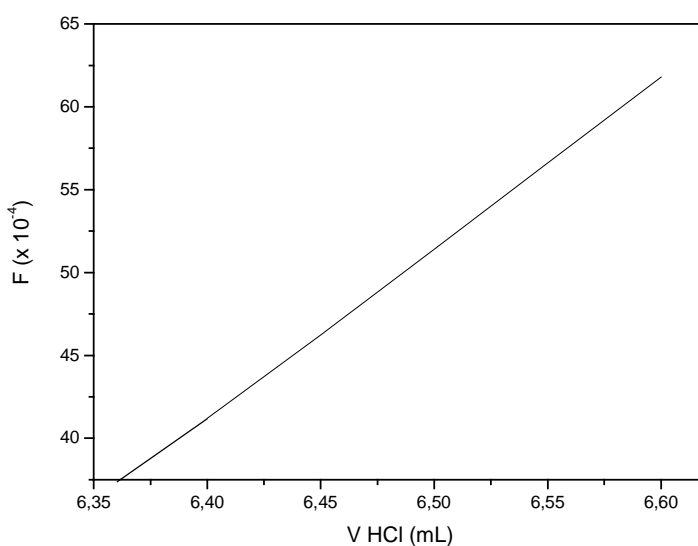


Figura 6. Gráfico da função de Gran (F) versus o volume de HCl adicionado durante a titulação da água do mar da praia da Armação

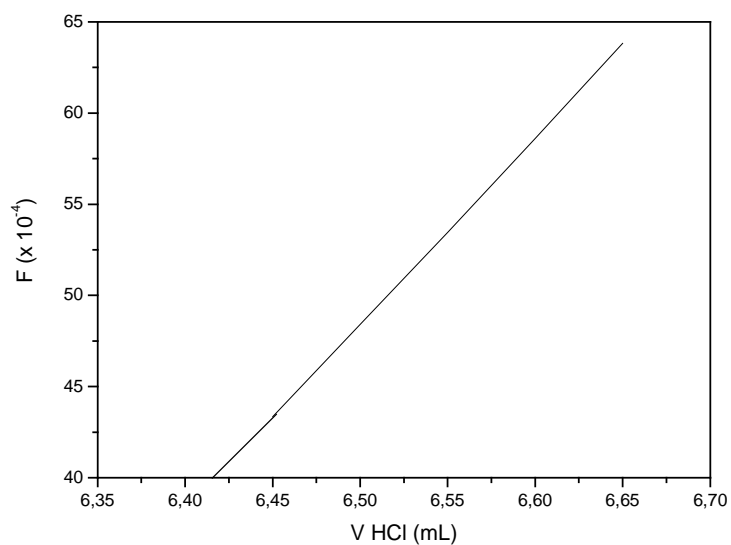


Figura 7. Gráfico da função de Gran (F) versus o volume de HCl adicionado durante a titulação da água do mar da praia do Pântano do Sul

Os cálculos foram realizados a partir da seguinte fórmula:

$$[A_T] \text{ mM} = T \cdot M \cdot 1000 / V \quad \text{“alcalinidade total”}$$

Onde: T = volume médio (mL) de solução ácida gasto até o ponto de equivalência

M = concentração em mol L⁻¹ exata da solução ácida

V = volume da amostra (mL)

Os dados obtidos da alcalinidade total pelo método de Gran estão apresentados na Tabela 8 em comparação com os valores encontrados com o auxílio do programa BEST7.

Tabela 8. Valores de alcalinidade total das amostras de águas marinhas naturais em pH 8,3.

Local	A _T (BEST7) mM	A _T (Indicador) mM
Praia da Armação	2,551	2,50
Pântano do Sul	2,606	2,52

Os valores encontrados para a alcalinidade total das duas amostras determinadas com a ajuda do programa BEST7 e o método de Gran estão em concordância, como é mostrado na Tabela 8.

6. CONCLUSÕES

Através da técnica de titulação potenciométrica e dos *softwares* BEST7 e SPE, foi possível determinar as quantidades molares e as constantes ácido-básicas das principais espécies que contribuem para a alcalinidade da água do mar, tanto das águas artificiais (preparadas em laboratório), como das águas naturais.

Apesar das dificuldades havidas em todas as etapas do processo, principalmente no tratamento dos dados, os valores das quantidades de cada espécie que contribui para a alcalinidade, determinados com a ajuda do programa BEST7 concordaram bem com os valores previamente conhecidos da composição da água do mar artificial.

Os resultados deste trabalho nos estimulam a aprimorar esta técnica, pois permite uma especificação da alcalinidade, o que não é possível com os outros métodos conhecidos. Espera-se que o resultado deste trabalho contribua para um melhor controle da qualidade das águas naturais relacionado diretamente com o desenvolvimento da flora e fauna marinha.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IRGOLIC, Kurt J.; MARTELL, Arthur E. *Environmental Inorganic Chemistry*. Florida: VCH Publishers, 1985. 65-67p.
2. VAN DEN BERG, C.M.G.; ROGERS, H. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Marine Chemistry*, 20 (1987) 219-226.
3. BRADSHAW, A.L.; BREWER, P.G. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration — 1. Presence of unknown protolyte(s)? *Marine Chemistry*, 23 (1988) 69-86.
4. TSUNOGAI, S.; WONG, C.S. Second international symposium on carbon dioxide in the oceans, Tsukuba, Japan (January 1999). *Marine Chemistry*, 72 (2000) 79-81.
5. MIOZZO, R.; GOMES, S. Disponível em: <<http://www.graphic.com.br/reef/qualida.htm>>. Acesso em: 23 fev. 2005, 14:30:30.
6. BROWN, E. et al. *Seawater: Its Composition, Properties and Behaviour*. 2 ed. Walton Hall: The Open University, Butterwoeth Heinemann, 1995. 85-98p.
7. MILLERO, Frank J. *Chemical oceanography*. 2 ed. Florida: CRC Press, 1996. 281-300p.
8. VETTER, Richard C. *Oceanografia: A Última Fronteira*. São Paulo: Cultrix, 1976. 46-52p.
9. CHESTER, Roy. *Marine Geochemistry*. Boston: Unwin Hyman, 1990. 247-285p.
10. STUMM, Werner. *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2 ed. J. New York: Wiley, 1981. 569p.
11. MACHADO, Frederico. *Introdução à Oceanografia*. Açores: Instituto Universitário dos Açores, 1979. 33p.
12. MASINI, J.C. The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid-base properties of diluted solutions of humic substances. *Pergamon*, 41 (1994) 1383.
13. MILLERO, F.J.; LEE, K.; ROCHE, M. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, 60 (1998) 111-112 p.

14. DICKSON, A.G. Na exact definition of total alkalinity and procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28A (1981) 209-612.
15. HARALDSSON, C. et al. Rapid, high-precision potentiometric titration of alkalinity in ocean and sediment pore waters. *Pergamon*, 44 (1997) 2031-2032.
16. MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J. *Determination and use of stability constants*. 2 ed. New York: VHC Publishers, 1992.
17. BAUMGARTEN, M.G.Z; ROCHA, J.M.; NIENCHESKI, L.F.H. *Manual de Análises em Oceanografia Química*. Rio Grande: Furg/Palloti, 1996. 13-43p.
18. SMITH, R.M.; MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J. NIST Critical stability constants of metal complexes. Database version 8.0, NIST Standard Reference Database 46, US Department of Commerce, Gaithersburg, USA, 2004.