

ALCALINIDADE - METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO EM CAMPO

RESUMO

A análise de alcalinidade consiste na titulação ácido/base e para se ter assegurado o grau de confiabilidade ela deve ser realizada em campo. A grande dificuldade, no entanto, acha-se relacionada ao transporte de materiais para essas análises. Está sendo apresentado um método de campo simples e barato, cuja praticidade e eficácia é atestada pelos criteriosos trabalhos realizados em campo e em laboratório. O método consiste de uma titulação efetuada utilizando copos de plástico marcados com o volume de amostra de água a ser analisada, três frascos com conta-gotas: dois contendo indicadores para titulação e o terceiro com ácido sulfúrico padronizado 0,1N, sendo o último previamente calibrado para que se conheça com precisão analítica o volume de uma gota. O erro do método é da ordem de 1,5%, comparável aos dados obtidos em laboratório, conforme demonstram os testes estatísticos.

Palavras-chave: alcalinidade, titulação ácido-base, trabalhos de campo

SUMMARY

The alkalinity analyses consist of the acid/base titration and it must be done in field in order to assure the confidence of quantification. The difficulty of this analysis relates to the transport of laboratories materials to field. In this work is showed a simple and cheap method that exhausting works in field and laboratories certify their effectiveness and practicing. This method consists of a titration using glass baguettes, plastic cups marked with the volume of water sample to be analyzing and three droppers: two with indicators for titration and the third with 0.1N sulfuric acid. This last bottle must be previously calibrated in laboratory in order to have the drop known with analytical precision. The error of this method is in the order of 1,5%, compatible with that obtained in laboratory, according to statistics tests.

Keywords: alkalinity, acid/base titration, fieldworks

INTRODUÇÃO

Alcalinidade é a capacidade que uma amostra de água natural apresenta de neutralizar ácido num dado pH de viragem; é a medida da basicidade (OH^- - hidroxila) de uma amostra de água.

Apesar da alcalinidade não se constituir em padrão de potabilidade, trata-se de um parâmetro de grande utilidade nos estudos de águas como, por exemplo, para cálculos de balanços de massa e carga e da qualidade da água usada em irrigações. Ela informa as características corrosivas e incrustantes da água, é base

para dosagens no tratamento químico de águas, além de permitir também a quantificação de dureza e dos teores de gás carbônico, carbonato e hidrogenocarbonato (ou bicarbonato).

A alcalinidade acha-se intimamente relacionada com os processos de fotossíntese e respiração no meio aquático.

O gás carbônico, através do fenômeno de fotossíntese, é fixado por seres autotróficos como substâncias orgânicas, fazendo parte da cadeia alimentar. Seu re-

*Raphael Hypolito,
Sandra Andrade¹,
Lúcia Helena da Silva e
Sílvia Cremonese Nascimento*

Departamento de Geoclogia
Sedimentar e Ambiental e
Centro de Pesquisas de Águas
Subterrâneas - Instituto de
Geociências - USP.

¹Departamento de Mineralogia
e Geotectônica do Instituto
de Geociências da USP.

Correspondências:
R. do Lago, 562
CEP: 05508-080
São Paulo. SP
E-mails:
raphael.hypolito@br2001.com.br,
scremo@usp.br,
cepaslag@edu.usp.br,
sandrade@usp.br

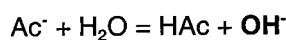
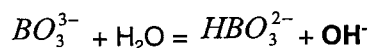
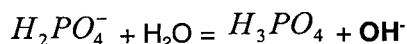
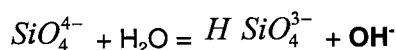
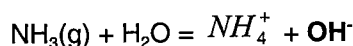
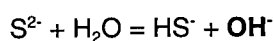
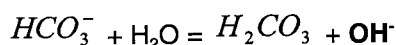
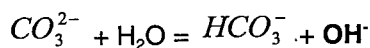
torno ao meio ambiente ocorre na forma de gás carbônico – respiração de animais, vegetais e como produto de decomposições quando mortos.

A ação biológica na decomposição de matéria orgânica em ambientes aquáticos, tanto em condições aeróbias como anaeróbias, produz gás carbônico e, desta forma, pode-se utilizar a alcalinidade também como indicadora de atividades biológicas - corpos d'água com alta alcalinidade significam maior produção de gás carbônico e maior bioatividade.

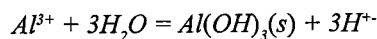
Significativa também é a contribuição natural do gás carbônico resultante de atividades vulcânicas e da ação antrópica como queima de combustíveis fósseis e descarte de efluentes industriais que podem modificar as propriedades da água, em especial sua alcalinidade.

Como espécies químicas essenciais para a alcalinidade das águas podem ser mencionados os carbonatos (CO_3^{2-}), hidrogenocarbonatos (HCO_3^-) e, secundariamente, sulfetos (S^{2-}), amônia (NH_3), silicatos (SiO_4^{4-}), fosfatos (HPO_4^{2-}), boratos (BO_3^{3-}), ânions orgânicos como acetatos ($H_3C_2O_2^-$, abreviado como Ac^-), derivados de ácidos húmicos (AH), enfim ácidos fracos inorgânicos e orgânicos.

As reações químicas abaixo mostram a produção de hidroxilas como resultado de reações dessas espécies químicas com água.



Por outro lado, algumas substâncias em solução contribuem para a variação da alcalinidade no sentido de sua atenuação, produzindo H^+ , como ocorre na hidrólise de cátions como de alumínio, ferro, cromo, zinco etc.



A alcalinidade pode ser representada pela igualdade

$$(A) = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + [HS^-] + [\text{ânions orgânicos}] \dots [H^+]$$

Como na maioria das águas naturais, as concentrações dos compostos do sistema $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ são mais elevadas e podem-se desprezar as outras espécies em solução e, desta forma, a alcalinidade é simplesmente expressa como:

$$A = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Lembrando que o coeficiente 2 para a concentração de carbonato corresponde à concentração equivalente de H^+ utilizada em sua neutralização.

O teor de base presente na água até pH inferiores a 6,35 que corresponde ao equilíbrio $H_2CO_3^*/HCO_3^-$, cuja constante é $K_{H_2CO_3^*/HCO_3^-} = 10^{-6,35}$, é chamada **alcalinidade total** e a que mede a concentração de OH^- em pH superiores a 10,33 ($K_{HCO_3^-/CO_3^{2-}} = 10^{-10,33}$), é denominada **alcalinidade parcial** (1).

As alcalinidades são determinadas por titrimetria usando ácido sulfúrico (0,1N) padronizado e indicadores que permitem obter com precisão o ponto de equivalência ou ponto de viragem.

O pH selecionado para viragem deve se situar abaixo de 6,35 onde ocorre predomínio do par $H_2CO_3^*/HCO_3^-$ que são as formas estáveis em meio ácido. Se for escolhido o pH de viragem ao redor de 5 já se obtém resultado da **alcalinidade total** bastante satisfatório, abrangendo praticamente todo o OH^- de interesse que se encontra em solução. O **indicador misto** produz excelentes resultados para análise de alcalinidade total - trata-se de uma mistura dos indicadores verde de bromocresol e vermelho de metila que produz viragem bastante nítida, passando da cor verde em pH maior que 5,10 para vermelha (7).

Na **alcalinidade parcial**, que corresponde a soluções fortemente alcalinas, as águas são também tituladas com ácido sulfúrico 0,1 N usando, no entanto, **fenolftaleína** como indicador que muda de rosa para incolor quando o pH se torna menor que 8,20 HCO_3^-/CO_3^{2-} (7).

Por se tratar de método analítico elementar de titrimetria as medidas de alcalinidades são facilmente realizadas em laboratório. Quando, entretanto, as determinações são efetuadas em campo, como é aconselhável, as dificuldades são muitas, requerendo utensílios labo-

ARTIGO

ratoriais de difícil transporte que devem ser cuidadosamente lavados e mantidos muito limpos. Lembrando que a quantidade desses materiais - frascos, vidrarias, reagentes etc. são equivalentes ao número de amostras a serem analisadas, na maioria das vezes em número consideravelmente elevado.

Para determinação de alcalinidade em campo está sendo proposta uma técnica simples, prática, precisa que foi cuidadosa e exaustivamente testada nos laboratórios de Hidrogeoquímica do Centro de Pesquisas Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências da USP, Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental e que poderá ser de grande utilidade a todos aqueles que trabalham com águas naturais, sem necessidade de montar um laboratório no campo ou congelar as amostras, o que nem sempre é a melhor técnica indicada (1).

METODOLOGIA

Determinação de alcalinidade em campo

Materiais

- Baqueta de vidro com aproximadamente 12 cm de comprimento.
- Dois frascos de vidro escuro entre 50 e 100 mL de capacidade, munidos de conta-gotas para soluções dos indicadores (fenolftaleína e indicador misto).
- Um frasco de vidro entre 50 e 100 mL com conta-gotas calibrado para solução de ácido sulfúrico padronizado (0,1 N).
- Copos descartáveis de plástico de 200 mL, de cor branca para melhor visualização nas mudanças de cores, com marca indicando volume exato de 100 cm³.

Reagentes

• Fenolftaleína

Dissolver 0,50 g de fenolftaleína em 30 cm³ de etanol e completar com água até 50 cm³; manter a solução em frasco escuro (5).

• Indicador misto

- Preparar 40 cm³ de solução alcoólica contendo verde de bromocresol (0,1 %) e vermelho de metila (0,2 %) na proporção 3: 1.

Verde de bromocresol - dissolver 0,03 g em 30 cm³ de etanol.

Vermelho de metila - dissolver 0,02 g em 10 cm³ de etanol

Misturar as soluções e guardar em frasco escuro (6).

• Ácido sulfúrico 0,1N - preparo e padronização

Dissolver em água destilada 3 cm³ de H₂SO₄ p.a. (d = 1,84; 97%), transferir para balão volumétrico de 1L e ajustar o menisco com água.

Para padronização do ácido utiliza-se como padrão primário (substância estável com composição química estequiométrica) carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃). Manter 1 g deste sal, por 30 minutos, em forno a 260°C e, em seguida, transferi-lo para frasco dessecador por uma hora; pesar rapidamente, até décimos de miligramas, cerca de 0,2 g.

Transferir o carbonato para erlenmeyer de 250 mL e dissolvê-lo em aproximadamente 50 mL de água.

A solução obtida é titulada com ácido sulfúrico 0,1 N utilizando 4 a 5 gotas de indicador misto (viragem de cor verde para vermelha).

A Normalidade do ácido deve ser calculada até a quarta casa decimal (*Equação 1*).

$$N_{H_2SO_4} = \frac{m_{Na_2CO_3} (g)}{V_{H_2SO_4} (cm^3)} \times 18,8698 \quad (\text{Equação 1})$$

Calibração de frascos conta-gotas

Em uma bureta contar o número de gotas necessário para completar, por exemplo, o volume de 1,00 cm³; este procedimento deve ser repetido cinco a seis vezes e considera-se o volume de uma gota o valor médio.

O volume de uma gota poderá também ser calculado utilizando, ao invés de bureta, uma seringa para aplicação de injeções.

Maior precisão do volume, no entanto, poderá ser conseguida se um número de gotas de água for, a uma dada temperatura, pesado em balança analítica até a quarta casa decimal.

No interior de uma balança analítica, em um pequeno béquer de vidro tarado a temperatura ambiente (m₁), com o conta-gotas que vai ser calibrado, contar um certo número de gotas de água, por exemplo, 20 e pesar o conjunto frasco/água até décimos de miligrama (m₂). Repetir este procedimento três vezes.

Medir a temperatura da água, que deve se colocada em um recipiente também no interior da balança e calcular o volume de uma gota pela (*Equação 2*). O volume deverá ser a média das três determinações.

ARTIGO

A densidade da água em temperaturas variadas pode ser obtida no Handbook of Chemistry and Physics (2001-2002).

$$V_{(1\text{ gota})}(cm^3) = \frac{(m_2 - m_1)(g)}{d \times n} \quad (\text{Equação 2})$$

V = volume da gota (cm^3)

n = número de gotas

d = densidade da água $g \cdot cm^{-3}$ (Tabela 1)

$(m_2 - m_1)$ = massa de água (g)

Preparação dos frascos plásticos - marcação do volume

Nos frascos plásticos adicionar quantitativamente, com bureta ou pipeta volumétrica, 100 cm^3 de água e marcar do lado externo, cuidadosamente, o nível d'água com tinta, fita adesiva ou caneta de ponta porosa.

Deve-se preparar sempre um número de frascos superior àqueles previstos para as análises em campo.

Operação em campo

Alcalinidade parcial

Colocar cuidadosamente a amostra de água no copo até a marca de 100 cm^3 . A seguir adicionar 5 gotas de indicador, homogeneizar com a baqueta de vidro. Às gotas, com agitação (usar baqueta de vidro), adicionar, solução de ácido até a mudança da cor. Anotar o número de gotas e calcular a alcalinidade.

É necessário que as operações sejam realizadas rapidamente, efetuando duas ou mais determinações, considerando como resultado final o valor médio.

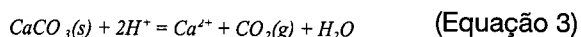
Alcalinidade total

Transferir, 100 cm^3 de amostra para o frasco plástico, adicionar 4-5 gotas de indicador misto e titular com H_2SO_4 0,1 N utilizando o conta-gotas calibrado.

Cálculos

A alcalinidade é dada em $mg\ dm^{-3}$ de $CaCO_3$ e corresponde a todas as espécies químicas dissolvidas em água que neutralizam ácido.

O cálculo dado pela Equação 3 é baseado na reação do ácido com carbonato de cálcio



$$[CaCO_3] (mg\ dm^{-3}) = \frac{N_{H_2SO_4} V_{H_2SO_4} (cm^3) \times 50,16 \times 10^3}{V_{amostra} (cm^3)}$$

Essa concentração pode ser transformada em $meq\ dm^{-3}$ de $CaCO_3$ utilizando a Equação 4:

$$meq_{CaCO_3} (meq\ dm^{-3}) = \frac{[CaCO_3] (mg\ dm^{-3})}{50,04} \quad (\text{Equação 4})$$

A determinação da alcalinidade parcial é efetuada pela titulação com ácido sulfúrico 0,1N utilizando como indicador a fenolftaleína. O cálculo do teor em $mg\ dm^{-3}$ é efetuado utilizando a equação 3, enquanto que para teores expressos em $meq\ dm^{-3}$ aplica-se a equação 4.

É importante ressaltar que após a adição da fenolftaleína, se a amostra se mantiver incolor, pode-se afirmar que a alcalinidade parcial é zero.

A determinação de alcalinidade deve sempre ser efetuada com rapidez evitando interferências como dissolução de gás carbônico da atmosfera ou desgasificação por variação de temperatura, precipitação de carbonatos etc.

RESULTADOS

Calibração do conta-gotas

O método para calibração do conta-gotas levou em consideração a utilização de água destilada e de uma solução de ácido sulfúrico 0,1N. Estas determinações apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, têm por finalidade mostrar que pode ser usada a água destilada para calibração do conta-gotas e utilizar o volume da gota para a titulação com o ácido sulfúrico 0,1N.

O volume de cada gota foi calculado utilizando a Equação 2 e o erro do volume foi obtido através da Equação 5 que calcula a propagação de erros em fórmulas matemáticas.

$$[e_v](cm^3) = \pm (V) \times \sqrt{\left(\frac{e_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{e_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{e_n}{n}\right)^2} \quad (\text{Equação 5})$$

A média e a estimativa do desvio padrão são fornecidos através das Equações 6 e 7:

$$[V_m](cm^3) = \frac{\sum V_i}{(N)} \quad (\text{Equação 6})$$

$$[s](cm^3) = \pm \sqrt{\frac{\sum (V_i - V_m)^2}{(N-1)}} \quad (\text{Equação 7})$$

N refere-se ao número de determinações (11).

O erro total do método foi obtido utilizando a Equação 8:

$$[e_v](\text{cm}^3) = \pm \sqrt{(e_{v1})^2 + \dots + (e_{v11})^2 + (s)^2} \quad (\text{Equação 8})$$

e corresponde ao erro parcial do método pela mesma Equação 8, no entanto, considerando apenas os valores a partir da quinta leitura, ou seja, a partir de 10 gotas, uma vez que o erro referente ao cálculo do volume de 1 gota torna-se menor que $0,01\text{cm}^3$.

Foram, portanto, efetuadas diversas medições com ambos os líquidos e com número variado de gotas (Tabelas 1 e 2). Para água destilada obteve-se o volume da gota de $0,082 \pm 0,025\text{ cm}^3$ e para o ácido sulfúrico $0,1\text{N}$ $0,086 \pm 0,026\text{ cm}^3$, que resulta em volumes de gotas próximos entre si e o erro total em ambas as medições são muito próximos àquele encontrado em buretas de 10 cm^3 .

A seguir foram efetuadas análises de alcalinidade total, conforme o método descrito anteriormente, em uma solução contendo 225 mg dm^{-3} de CaCO_3 utilizan-

Tabela 1. Calibração do conta-gotas com água destilada a $22,6^\circ\text{C}$ ($d = 0,9977\text{g cm}^{-3}$)

n	m (g)	V (cm^3)	e_v (cm^3)
2	0,1583	0,079	0,020
4	0,3269	0,082	0,010
6	0,4795	0,080	0,007
8	0,6356	0,080	0,005
10	0,8277	0,083	0,004
15	1,2428	0,083	0,003
20	1,6572	0,083	0,002
25	2,0804	0,083	0,002
30	2,4887	0,083	0,001
35	2,9120	0,083	0,001
40	3,3116	0,083	0,001
V_m		0,082	
s		0,002	
erro total		0,025	
erro parcial		0,006	

n é o número de gotas, m é massa em gramas, V o volume de 1 gota, e_v o erro do volume calculado em cm^3 , V_m é o volume médio calculado em cm^3 e s a estimativa do desvio padrão do volume médio em cm^3 .

Tabela 2. Calibração do conta-gotas com ácido sulfúrico a 22°C ($d = 1,0117\text{g/cm}^3$)

n	m (g)	V (cm^3)	e_v (cm^3)
2	0,1712	0,085	0,021
4	0,3481	0,086	0,011
6	0,5189	0,085	0,007
8	0,6952	0,086	0,005
10	0,8614	0,085	0,004
15	1,2921	0,085	0,003
20	1,7382	0,086	0,002
25	2,1768	0,086	0,002
30	2,6042	0,086	0,001
35	2,0489	0,086	0,001
40	3,4979	0,086	0,001
V_m		0,086	
s		0,001	
erro total		0,026	
erro parcial		0,006	

n é o número de gotas, m massa em gramas, V o volume de 1 gota, e_v erro do volume calculado, V_m volume médio calculado, s a estimativa do desvio padrão.

do uma bureta e o conta-gotas previamente calibrado tanto com água destilada como com ácido sulfúrico $0,1\text{N}$. Os dados de concentração, obtidos através da Equação 3, usando a bureta são apresentados na Tabela 3; os dados de erro da concentração foram calculados utilizando a Equação 9, o valor médio de concentração e a estimativa do desvio padrão são obtidos através das Equações 6 e 7, substituindo volume por concentração.

$$[Ec](\text{g.dm}^{-3}) = \pm (C) \times \sqrt{\left(\frac{e_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{e_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{e_{Vam}}{Vam}\right)^2} \quad (\text{Equação 9})$$

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os dados obtidos com o conta-gotas calibrado com água destilada, considerando apenas o erro parcial na determinação do volume de uma gota do conta-gotas e com ácido sulfúrico $0,1\text{N}$, respectivamente.

ARTIGO

Tabela 3. Determinações com bureta da alcalinidade total em uma solução recém preparada, utilizando H_2SO_4 0,1097 \pm 0,0001N e volume de amostra de 100 \pm 0,12cm³

N	V (cm ³)	C (mg.dm ⁻³)	Ec (mg.dm ⁻³)
1	4,10	225,09	1,41
2	4,15	227,83	1,41
3	4,10	225,09	1,41
4	4,15	227,83	1,41
5	4,10	225,09	1,41
6	4,10	225,09	1,41
7	4,10	225,09	1,41
8	4,10	225,09	1,41
9	4,10	225,09	1,41
10	4,10	225,09	1,41
11	4,10	225,09	1,41
C (média)		225,59	
s		1,11	
erro total		4,82	

N é o número de determinações, V o volume de H_2SO_4 0,1N gasto, C é a alcalinidade calculada como CaCO_3 em g dm⁻³ e Ec refere-se ao erro da alcalinidade em g dm⁻³, calculado pela equação 9. Capacidade da bureta é de 20mL e as leituras apresentam desvio de $\pm 0,025\text{cm}^3$.

Os dados de concentração foram também obtidos através da Equação 3; os dados de erro da concentração foram calculados utilizando a Equação 9, o valor médio de concentração e a estimativa do desvio padrão são obtidos através das Equações 6 e 7, substituindo volume por concentração. O erro total foi obtido pela aplicação da Equação 8

Na Tabela 7 são sumariados os dados de alcalinidade obtidos utilizando bureta e conta-gotas, bem como o teste t (Student) com o qual é possível obter dados estatísticos para comparação dos resultados e como consequência dos métodos aqui apresentados (4).

DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no teste F mostram que as variâncias obtidas para a bureta e o conta-gotas são muito diferentes quando se considera apenas a flutuação das leituras, quer seja com o emprego da água destilada ou ácido sulfúrico na calibração do conta-gotas. Isto é devido a menor sensibilidade ou maior desvio padrão no volume do conta-gotas em relação ao da bureta, pois 1 gota a

Tabela 4. Determinação da alcalinidade total em uma solução recém preparada de 225mg dm⁻³, usando o conta-gotas calibrado com água destilada, com volume de gota de 0,082 \pm 0,025cm³ (Tabela 1), normalidade do H_2SO_4 0,1097 \pm 0,001N e volume de amostra 100 \pm 0,12cm³

N	n	V (cm ³)	C(mg.dm ⁻³)	Ec (mg.dm ⁻³)
1	50	4,100	225,09	1,41
2	51	4,182	229,59	1,42
3	51	4,182	229,59	1,42
4	50	4,100	225,09	1,41
5	49	4,018	220,59	1,41
6	49	4,018	220,59	1,41
7	50	4,100	225,09	1,41
8	50	4,100	225,09	1,41
9	49	4,018	220,59	1,41
10	50	4,100	225,09	1,41
11	50	4,100	225,09	1,41
		C (média)	224,68	
		s	3,15	
		erro total	5,65	

N é o número da determinação, n número de gotas de H_2SO_4 0,1N, V o volume de H_2SO_4 0,1N(calculado pela Equação 2), C é a alcalinidade calculada como CaCO_3 em g.dm⁻³ (Equação 3), Er é o erro na determinação da alcalinidade como CaCO_3 em g.dm⁻³, usando Equação 9. C (média) é a concentração média obtida com a Equação 6, em g.dm⁻³, s a estimativa do desvio padrão das 11 determinações de alcalinidade em g.dm⁻³ (Equação 7) e o erro total da alcalinidade, em g.dm⁻³, foi obtido com a Equação 8.

mais no conta-gotas equivale a aproximadamente 0,082 ou 0,086cm³, enquanto na bureta o volume é de 0,05cm³. Entretanto, o teste t (Student), que mostra as diferenças entre os valores de concentração obtidos quando da utilização de bureta ou conta-gotas apresenta diferença significativa no teor de alcalinidade apenas quando se calibra o conta-gotas com ácido sulfúrico.

Ao se considerar o erro total do método ou mesmo o parcial (itens c e d - Tabela 7), verifica-se que até o teste F informa que as variâncias já não são significativas, pois a dispersão das leituras por ambos os instrumentos é praticamente igual. O teste t reafirma que não existe diferença significativa entre os valores de alcalinidade para ambos os instrumentos até o nível de significância de 80%, o que torna completamente comparável os resultados obtidos com a bureta e com um conta-gotas previamente calibrado em laboratório.

ARTIGO

Conforme "Standard Methods for the Examination the Water and Wastewaters", 14a. edição (1), é difícil estabelecer a precisão do método em virtude da grande variedade de características das amostras e das alterações que podem ocorrer quando coletadas, armazenadas ou manuseadas. Ainda, segundo esta mesma referência, na faixa de 10 - 500 mg dm⁻³, quando a alcalinidade é devida a carbonatos e bicarbonato, pode-se obter desvio padrão de 1mg dm⁻³. Estudos interlaboratoriais efetuados em 17 laboratórios no mundo e 40 analistas mostraram que em pH 4,5 os resultados de alcalinidade para teores de 120mg dm⁻³ de CaCO₃ forneceram desvio padrão de 5mg dm⁻³ e afastamento médio de 9mg dm⁻³ menor que o valor real.

Neste trabalho comprovou-se que calibrando previamente o conta-gotas com água destilada, com um número de gotas entre 10 e 40 e controlando a temperatura do experimento para que se possa utilizar a densidade correta da água, determina-se com ótima exatidão e precisão o volume de uma gota dispensada pelo conta-gotas, o qual poderá ser utilizado para posteriores cálculos dos teores de alcalinidade que serão determinados em campo, sem a complicação de se montar laboratório ao ar livre.

Tabela 5. Determinação da alcalinidade total em uma solução recém preparada de 225mg dm⁻³, usando o conta-gotas calibrado com água destilada, com volume de gota de 0,082±0,006cm³ (Tabela 1), normalidade do H₂SO₄ 0,1097±0,001N e volume de amostra 100±0,12cm³

N	n	V (cm ³)	C (mg.dm ⁻³)	Ec (mg.dm ⁻³)
1	50	4,100	225,09	0,47
2	51	4,182	229,59	0,48
3	51	4,182	229,59	0,48
4	50	4,100	225,09	0,47
5	49	4,018	220,59	0,47
6	49	4,018	220,59	0,47
7	50	4,100	225,09	0,47
8	50	4,100	225,09	0,47
9	49	4,018	220,59	0,47
10	50	4,100	225,09	0,47
11	50	4,100	225,09	0,47
		C (média)	224,68	
		s	3,15	
		erro total	3,52	

Tabela 6. Determinação da alcalinidade total em uma solução recém preparada de 225mg dm⁻³, usando-se o conta-gotas calibrado com ácido sulfúrico, com volume de gota de 0,086±0,026cm³ (Tabela 2), normalidade do H₂SO₄ 0,1097±0,001N e volume de amostra 100±0,12cm³.

N	n	V (cm ³)	C (mg.dm ⁻³)	Ec (mg.dm ⁻³)
1a.	50	4,300	236,07	1,47
2a.	51	4,386	240,79	1,47
3a.	51	4,386	240,79	1,47
4a.	50	4,300	236,07	1,47
5a.	49	4,214	231,35	1,47
6a.	49	4,214	231,35	1,47
7a.	50	4,300	236,07	1,47
8a.	50	4,300	236,07	1,47
9a.	49	4,214	231,35	1,47
10a.	50	4,300	236,07	1,47
11a.	50	4,300	236,07	1,47
		C (média)	235,64	
		s	3,31	
		erro total	5,89	

Os resultados obtidos nestas determinações possibilitam informar que o coeficiente de variação é cerca de 1,5% no conta-gotas e 2,5% na bureta, o que está até abaixo da referência citada acima que apresenta um CV de 4,2%.

CONCLUSÃO

Análises químicas de Alcalinidades Parcial e Total são de fundamental importância em estudos de águas e devem ser realizadas durante pesquisas de campo por ocasião de coletas de amostras evitando, desta forma, erros devido à dissolução gasosa, especialmente de gás carbônico atmosférico, e desgaseificação, que ocorre com variações da temperatura. Essas considerações são válidas para todas as águas, quer sejam superficiais, subterrâneas ou pluviométricas.

A dificuldade de se determinarem as alcalinidades no campo diz respeito principalmente ao transporte de reagentes e vidrarias, normalmente em quantidades razoáveis e que exigem cuidados especiais de embalagens e transporte.

Tabela 7. Resultados de alcalinidade para os métodos usando bureta e conta-gotas previamente calibrado em laboratório e os testes F e t (Student) para comparação dos métodos

	bureta			conta-gotas			teste F	
	C média obtida	s ou erro total ou parcial	N	C média obtida	s ou erro total ou parcial	N	valor obtido	Valor tabelado para $\alpha=5\%$ e grau de liberdade 10
(a)	225,59	1,11	11	224,68	3,15	11	8,07	2,98 (10; 10)
(b)	225,59	1,11	11	235,64	3,31	11	8,88	2,98 (10; 10)
(c)	225,59	4,82	11	224,68	5,65	11	1,37	2,98 (10; 10)
(d)	225,59	4,82	11	224,68	3,52	11	0,53	2,98 (10; 10)

teste t (Student)				
	homogeneização das variâncias s^2	valor obtido para t	valor teórico para $\alpha=5\%$ e grau de liberdade 10	Valor teórico para $\alpha= 20\%$ e grau de liberdade 10
(a)	5,591	0,90	2,23 (10)	1,37 (10)
(b)	6,088	-9,55	2,23 (10)	1,37 (10)
(c)	27,577	0,41	2,23 (10)	1,37 (10)
(d)	17,811	0,50	2,23 (10)	1,37 (10)

Onde:

- (a) resultados obtidos entre bureta e conta-gotas (calibrado com água destilada) com desvio padrão apenas das leituras.
 (b) resultados obtidos entre bureta e conta-gotas (calibrado com ácido sulfúrico) com desvio padrão apenas das leituras
 (c) resultados obtidos entre bureta e conta-gotas (calibrado com água destilada) com desvio padrão resultante das dispersões das leituras combinada ao erro total do método (calibração do conta-gotas para cada leitura).
 (d) resultados obtidos entre bureta e conta-gotas (calibrado com água destilada) com desvio padrão resultante das dispersão das leitura combinado ao erro parcial do método (calibração do conta-gotas de 10-40 gotas) para cada leitura.
 N = número de determinações e α = nível de significância do teste.

Está sendo proposto um método analítico quantitativo de campo para determinação das alcalinidades parcial e total de águas com materiais comuns utilizados no dia-a-dia que podem ser facilmente transportados em uma pequena caixa, sem maiores cuidados.

Trata-se de uma metodologia simples, barata e eficiente, apresentada após exaustivas e cuidadosas determinações realizadas em laboratório e em campo que atestam sua validade.

Os materiais transportados para as titulações durante os trabalhos de campo são: copos de plástico de cor branca, daqueles utilizados para se tomar água em bebedouros, bem lavados, marcados com precisão o volume necessário para titulação, normalmente 100cm³, dois frascos conta-gotas escuros (semelhantes aos utilizados em embalagens para colírios) para transporte de soluções com indicadores (misto e fenolftaleína), um frasco munido de conta-gotas (calibrado quantitativamente) com ácido sulfúrico padronizado (0,1N) e baquetas de vidro.

O erro que se tem nas determinações são estatisticamente comparáveis àqueles que são obtidos em laboratório utilizando bureta com divisões de vigésimos de mL.

Referências

1. APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination the Water and Wastewaters*, 1985, 46a. edição - American Public Health Association, Washington DC, 1268p.
2. GÜENTHER, W.B. *Química Quantitativa: medições e equilíbrios*, 1972 - Edgard Blücher, Editora da Universidade de São Paulo, 422p.
3. *Handbook of Chemistry and Physics* - David R. Lide Editor (2001 - 2002) 82nd - CRC PRESS LLC, 6-5.
4. MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; DEMIG, S.N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. *Chemometrics: a textbook*, 1988 - Elsevier Science Publishers B.V., 488p.
5. MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Manual de soluções, reagentes & solventes*, 1972, 2a. edição - Editora Edgard Blücher Ltda, 630pp.
6. OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*, 1978, 2^a edição, Livros Técnicos Científicos Editora S.A. p367 - 664.
7. VOGEL, A. I. *Análise Inorgânica Quantitativa*, 1981, Editora Guanabara, 690p.