

ESTUDO COMPARATIVO DE MODELOS DE DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Renato Teles Souto¹; Fernando Gusman Brandão²; Magda Cristina Ferreira Pinto³ & Maria Antonieta Alcântara Mourão⁴

Resumo

Neste trabalho foram avaliados quatro modelos para o cálculo de alcalinidade dos íons carbonato, bicarbonato e hidróxido em amostras de água subterrânea, visando identificar a aplicabilidade e as limitações de cada um destes modelos. Os modelos M1, M2 e M3 baseiam-se na estequiometria das reações de neutralização, enquanto o modelo M4 baseia-se no balanço iônico para o equacionamento da alcalinidade. Os modelos M1 e M2 se distinguem no que se refere à presença dos íons: o primeiro admite somente a presença de carbonato e bicarbonato, enquanto o segundo, além destes, admite o hidróxido. O modelo M3 diferencia-se do modelo M2 por determinar a alcalinidade de hidróxido através do pH da amostra. Para as amostras com $\text{pH} < 8,1$, os quatro modelos foram coerentes com o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, pois resultam principalmente bicarbonato. Entretanto, por considerar a influência da concentração do íon hidrônio em seus cálculos, o modelo M4 produziu alcalinidades de bicarbonato mais realistas para as amostras na faixa de $\text{pH} 4,7-5,6$. Para as amostras com $\text{pH} > 11,0$, o modelo M4 é o mais recomendável dentre os modelos estudados, pois seus resultados foram mais coerentes com o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$.

Abstract

In this study four models were evaluated to calculate the alkalinity of the carbonate, bicarbonate, hydroxide ions in groundwater samples to identify the applicability and limitations of each of these models. M1, M2 and M3 models are based on the stoichiometry of the neutralization reactions, while the model M4 is based on the ionic balance for solving alkalinity. The models M1 and M2 differ with regard to the presence of the ions: the first allows only the presence of carbonate and bicarbonate while the second additionally admits hydroxide. M3 model differs from the M2 model since it calculates hydroxide alkalinity through the pH of the sample. For samples with $\text{pH} < 8.1$, the four models were consistent with the $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ system, since they result mainly bicarbonate. However, by considering the influence of the concentration of hydronium ion in its calculations, the M4 model produced bicarbonate alkalinities more realistic for the samples at pH

¹ Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Av. Brasil, 1731, Funcionários, Belo Horizonte – MG, 31 3878 0360, renato.souto@cprm.gov.br

² Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Av. Brasil, 1731, Funcionários, Belo Horizonte – MG, 31 3878 0360, fernando.brandao@cprm.gov.br

³ Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Av. Brasil, 1731, Funcionários, Belo Horizonte – MG, 31 3878 0387, magda.pinto@cprm.gov.br

⁴ Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Av. Brasil, 1731, Funcionários, Belo Horizonte – MG, 31 3878 0385, maria.antonietta@cprm.gov.br

4.7 to 5.6. For samples with $\text{pH} > 11.0$, the M4 model is the most recommended among the models studied, because their results were more consistent with the $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ system.

Palavras-Chave – Alcalinidade; Água subterrânea.

1 - INTRODUÇÃO

A avaliação hidroquímica das águas subterrâneas envolve, dentre outros aspectos, o emprego de diferentes gráficos e técnicas estatísticas que visam, a partir dos íons dominantes (e.g. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}), estabelecer a classificação das águas, definir e comparar assinaturas hidroquímicas e investigar a evolução química ao longo do sistema de fluxo, desde a área de recarga à de descarga. Desta forma, é fundamental que se disponha das concentrações dos ânions e cátions principais, incluindo os íons carbonato e bicarbonato que são calculados a partir da determinação da alcalinidade. É justamente a alcalinidade o objeto de interesse deste artigo.

O estabelecimento de um resultado de análise confiável é proveniente tanto do procedimento analítico quanto dos cálculos e modelos matemáticos adotados. Nada adiantaria ter o melhor procedimento de análise se o equacionamento para se obter o resultado analítico não é o mais adequado. Assim, considerando a sua relevância para os estudos hidrogeológicos, neste artigo, a alcalinidade será abordada no aspecto do seu equacionamento por quatro modelos.

1.1 - Alcalinidade

Alcalinidade é um parâmetro que estima a capacidade de tamponamento do sistema água/constituintes iônicos, principalmente sais de ácidos fracos e bases fortes, frente a mudanças de pH. As principais espécies responsáveis pela alcalinidade em corpos d'água são bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxido (OH^-). Outros íons, tais como boratos, silicatos, fosfatos, sais de ácidos húmicos e amônio também contribuem para a alcalinidade do sistema (SAWYER; MCCARTY, 1978), porém neste trabalho estas espécies não são consideradas como relevantes. Em águas naturais, a maior contribuição para a alcalinidade se deve à presença do bicarbonato, que é formado pela ação do dióxido de carbono sobre materiais básicos como os carbonatos de cálcio e magnésio. A seguinte reação química exemplifica esse processo (SAWYER; MCCARTY, 1978):



O dióxido de carbono é originado por meio do contato das camadas superiores do solo com a atmosfera e a partir de reações químicas e biológicas que ocorrem neste meio (FEITOSA et al., 2008). A dissolução dessa substância na água estabelece um equilíbrio químico constituindo um

sistema bicarbonato/carbonato/dióxido de carbono dependente do pH do meio. As reações químicas para este sistema envolvem a formação do ácido carbônico, bem como a dissociação deste ao bicarbonato e ao carbonato, conforme a seguir:



A Figura 1 apresenta as frações das espécies químicas envolvidas neste sistema de equilíbrio químico em função do pH a 25 °C. No gráfico, é possível observar que o bicarbonato é a espécie predominante numa faixa extensa da escala de pH. Entretanto, em certas condições, as águas naturais podem apresentar elevadas concentrações de carbonato e hidróxido, devido ao crescimento excessivo de algas ou por conta de contaminações causadas por despejos de determinados efluentes industriais.

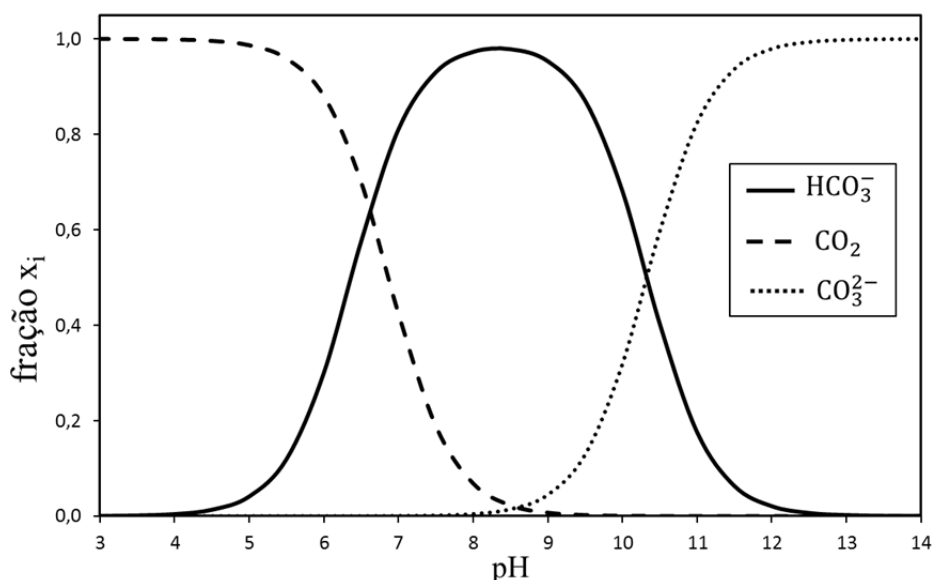


Figura 1. Frações molares das espécies químicas (x_i) em função do pH para o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ a 25 °C.

A determinação da alcalinidade pode ser realizada pela técnica analítica conhecida como *titulometria de neutralização*, que se baseia na reação química entre os íons responsáveis pela alcalinidade (HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-) e o íon H_3O^+ :



Em termos práticos, a técnica consiste em registrar o pH à medida que se adiciona uma solução ácida de concentração conhecida (titulante) em uma amostra de água. O perfil do gráfico

pH *versus* volume do ácido, denominada *curva de titulação* (Figura 2 e Figura 3), permite identificar os pontos de equivalência (inflexões) e conseqüentemente os volumes de ácido necessários para a neutralização dos íons responsáveis pela alcalinidade da amostra. Estes volumes são, entre outras, as variáveis de entrada das equações de cálculo da alcalinidade.

No caso de amostras consistindo essencialmente de carbonato, bicarbonato e hidróxido, a curva de titulação apresentará dois pontos de equivalência ou duas inflexões (Figura 2), sendo que o primeiro ponto corresponderá à neutralização do hidróxido (Equação 7) e do carbonato (Equação 5) e o segundo à neutralização do bicarbonato (Equação 6), tanto aquele presente inicialmente na amostra quanto aquele resultante da neutralização parcial do carbonato. Para as amostras contendo essencialmente bicarbonato, a curva terá apenas um ponto de equivalência (Figura 3), correspondendo à neutralização desta espécie ao ácido carbônico (Equação 6).

Os volumes de ácido consumidos até os pontos de equivalência podem ser identificados pela viragem de cor de indicadores ácido/base ou por meio de ferramentas matemáticas para identificar os pontos de inflexão da curva de titulação. Em se tratando de indicadores, os mais usados são a fenolftaleína (pH de viragem 8,2 – 10,0), púrpura de metacresol (pH de viragem 7,4 – 9,0), metilorange (pH de viragem 3,2 – 4,4) e verde de bromocresol (pH de viragem 3,8 – 5,4). Inclusive convencionou-se tradicionalmente representar a alcalinidade em termos de *alcalinidade de fenolftaleína* (A_P) e *alcalinidade de metilorange* ou *alcalinidade total* (A_T) como as alcalinidades referentes aos volumes de ácido consumidos até o primeiro ponto de equivalência (V_1) e até o ponto final de titulação (V_2), respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 2 e Figura 3. O procedimento analítico consiste em titular a amostra com ácido na presença de indicador e registrar o volume do ácido consumido até a viragem de cor ou até valores pré-definidos de pH: 8,3 (alcalinidade de fenolftaleína) e 4,5 (alcalinidade de metilorange).

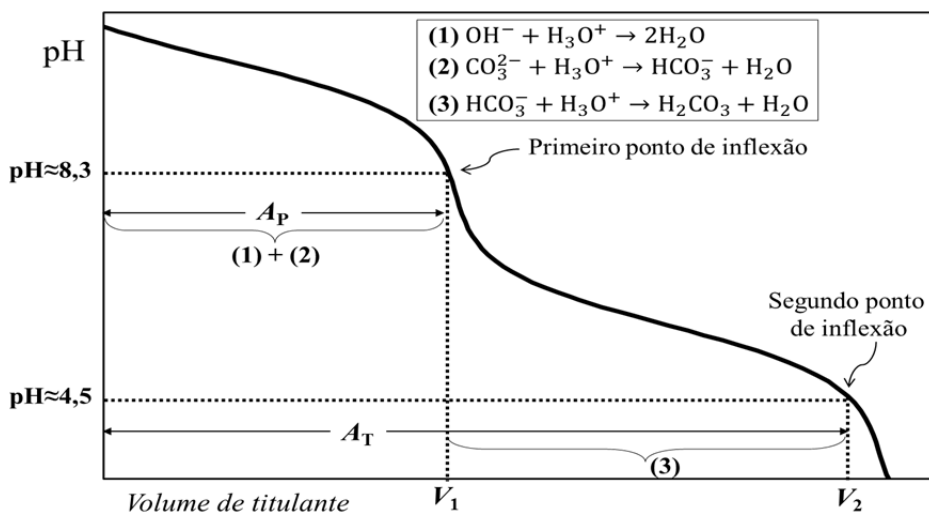


Figura 2. Exemplo de curva de titulação de amostras de água contendo carbonato, bicarbonato e hidróxido. Os volumes V_1 e V_2 correspondem aos volumes de ácido consumidos até o primeiro ponto de equivalência ($\text{pH} \approx 8,3$) e até o ponto final de titulação ($\text{pH} \approx 4,5$), respectivamente.

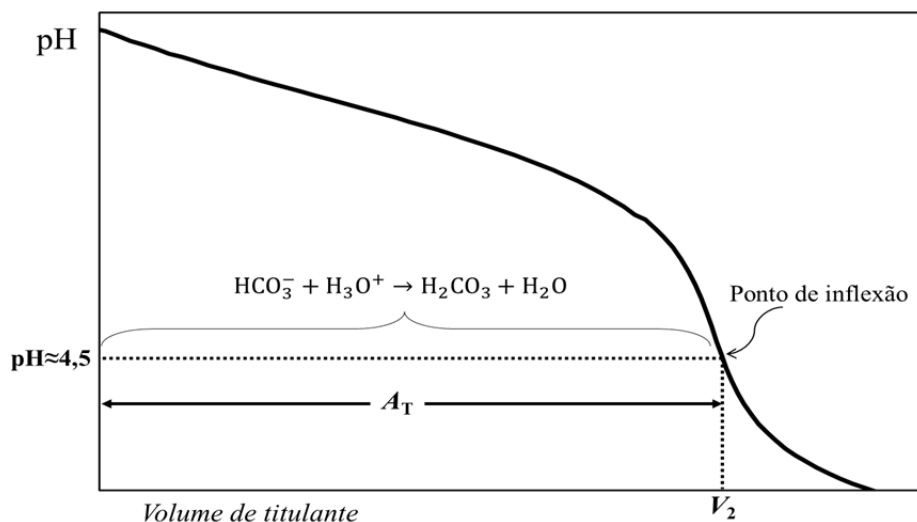


Figura 3. Exemplo de curva de titulação de amostras de água contendo somente bicarbonato. O volume V_2 corresponde ao volume de ácido consumido até o ponto final de titulação ($\text{pH} \approx 4,5$).

A identificação do ponto de equivalência usando indicadores não é muito precisa, pois a viragem, ou seja, a sua mudança de cor, ocorre numa faixa de pH e não num valor específico de pH. Isto significa que a determinação de V_1 e V_2 pode ser subestimada ou superestimada. Entretanto, no passado, este procedimento era o recurso mais prático disponível. Atualmente o mercado dispõe de uma série de tituladores automáticos com *softwares* capazes de estimar com mais precisão os pontos de inflexão da curva de titulação a partir de tratamento matemático, algo que era impraticável na rotina de um laboratório. Os métodos matemáticos mais utilizados são: o método da tangente, de Tubbs e da derivada das curvas de titulação (RICHTER; TINNER, 2004). Aqui não se pretende detalhar cada um desses métodos matemáticos.

A prática adequada do procedimento analítico, a identificação dos íons responsáveis pela alcalinidade e a identificação dos pontos de equivalência e, por sua vez, a determinação dos volumes do titulante consumidos na neutralização dos íons é extremamente importante para que se obtenha um resultado de alcalinidade que seja fidedigno e coerente. O equacionamento para o cálculo da alcalinidade também contribui indubitavelmente para isto. Há diferentes maneiras para o equacionamento que se diferenciam entre si na abordagem da modelagem.

Aqui serão apresentados quatro modelos para o equacionamento da alcalinidade e comparações dos resultados de análise em amostras de água subterrânea, visando identificar a aplicabilidade e as limitações de cada modelo.

2 - MATERIAIS E MÉTODO

2.1 - Análise e amostras

A determinação da alcalinidade foi realizada pelo método titulométrico de neutralização, usando como titulante solução de H₂SO₄ 0,01N padronizada com solução de *tris*-(hidroximetil)aminometano. Foi utilizado o titulador potenciométrico automático Metrohm Titrando 905, o eletrodo iEcotrode Plus, o eletrodo de pH iUnitrode e o *software* Tiamo 2.3. Este titulador potenciométrico realiza a estimativa dos pontos de equivalência por meio do método de Tubbs, o qual se baseia na aproximação de círculos às concavidades da curva de titulação.

As amostras analisadas são provenientes de poços de água subterrânea do Projeto Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas – RIMAS. A Tabela 1 apresenta as localizações dos poços onde foram coletadas as amostras.

Tabela 1. Localização dos poços onde foram coletadas as amostras analisadas.

Amostras	Código SIAGAS ^(*)	Estado	Município	Latitude (graus decimais)	Longitude (graus decimais)
AVMG	3100020038	MG	Canápolis	-18,772	-49,073
ETA-Tupaciguara	3100020113	MG	Tupaciguara	-18,622	-48,685
Pr. República	3100020114	MG	Uberlândia	-18,892	-48,241
Aeroporto-Ituiutaba	3100020111	MG	Ituiutaba	-18,998	-49,490
Dist. Amanhece	3100020037	MG	Araguari	-18,535	-48,197
JP814	4300020535	RS	S. Francisco de Assis	-29,551	-55,122
Salto	3100020884	MG	Bonito de Minas	-15,154	-44,687
Jaguaruna	4300020569	SC	Jaguaruna	-28,670	-49,020
Flor de Minas	3100020773	MG	Gurinhata	-18,932	-49,842
Araranguá	4300020567	SC	Araranguá	-28,959	-49,433
Barra do Guerino	4300020566	RS	Terra de Areia	-29,605	-49,991
Caraíba	3100020885	MG	Cônego Marinho	-15,307	-44,486
Osório	4300020530	RS	Osório	-29,945	-50,325
Cochá	3100020887	MG	Cônego Marinho	-14,628	-44,683
Laguna	3100020112	MG	M. Alegre de Minas	-18,869	-48,922

Amostras	Código SIAGAS ^(*)	Estado	Município	Latitude (graus decimais)	Longitude (graus decimais)
Pau Rosado	3100020774	MG	Gurinhata	-1,383	-50,023
P13_MARA_CPRM	-----	PA	Marapanim	-0,713	-47,711
JC637	4300021599	RS	Venancio Aires	-29,603	-52,182
JC460	4300020125	RS	São Gabriel	-30,123	-54,642
Passo de Torres	4300020571	SC	Passo de Torres	-29,318	-49,728
SRI-13-PE	-----	PE	Ibimirim	-8,710	-3,758
JC638	4300021600	RS	Santa Maria	-29,698	-53,833
SRI-03-PE	2600039604	PE	Recife	-7,986	-34,937
SRI-10-PE	2600050894	PE	São José do Belmonte	-8,138	-34,905

(*) SIAGAS: Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php>)

2.2 - Modelos de cálculo da alcalinidade

Nesta seção serão apresentados quatro modelos (M1, M2, M3 e M4) para o cálculo de alcalinidades de espécies iônicas. Ressalta-se que tais modelos consideram somente carbonato, bicarbonato e hidróxido como as espécies responsáveis pela alcalinidade. Rounds (2012) destaca que, quando outras espécies, além de carbonato, bicarbonato e hidróxido, contribuírem de forma significativa para a alcalinidade, deve-se utilizar um modelo geoquímico completo para a estimativa das concentrações dessas espécies.

Para serem implementados, estes modelos requerem o cálculo das alcalinidades A_P , A_T e A'_T , as quais são funções dos volumes nos pontos de equivalência (V_1 e V_2), da seguinte forma:

$$A_P = \frac{V_1 \times C_{\text{ácido}} \times f_c \times r_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 1.000}{V_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

$$A_T = \frac{V_2 \times C_{\text{ácido}} \times f_c \times r_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 1.000}{V_{\text{amostra}}} \quad (9)$$

$$A'_T = \frac{V_2 \times C_{\text{ácido}} \times f_c}{V_{\text{amostra}}} \quad (10)$$

Onde:

A_P	Alcalinidade de fenolftaleína – mgCaCO ₃ /L
A_T	Alcalinidade total – mgCaCO ₃ /L
A'_T	Alcalinidade total – n° eq/L
V_1	Volume de ácido consumido até o primeiro ponto de equivalência – mL
V_2	Volume de ácido consumido até o ponto final de titulação – mL
$C_{\text{ácido}}$	Concentração da solução do ácido (titulante) – n° eq/L
f_c	Fator de correção da concentração da solução do ácido (titulante)
r_{CaCO_3}	Razão entre o número de mol e o número de equivalentes do carbonato de cálcio – 1/2 mol/eq
M_{CaCO_3}	Massa molar do carbonato de cálcio – g/mol
1.000	Fator de conversão entre unidade de g para mg – mg/g
V_{amostra}	Volume da amostra – mL

As Equações 8 e 9 baseiam-se na hipótese que o carbonato de cálcio é a espécie química que contribui para as alcalinidades A_P e A_T . Portanto, elas são obtidas considerando-se a estequiometria da reação de neutralização entre o carbonato de cálcio e o ácido (titulante), como exemplificado a seguir:



As alcalinidades A_P , A_T e A'_T podem ser resultantes de duas ou mais espécies iônicas diferentes. Por esta razão, de forma geral, estas grandezas são expressas em termos do número de equivalentes por litro ($\text{n}^\circ\text{eq/L}$) ou como a quantidade equivalente de CaCO_3 , em mgCaCO_3/L , que resultaria na mesma capacidade de neutralização da amostra.

Substituindo os dados de r_{CaCO_3} ($1/2 \text{ mol/eq}$) e M_{CaCO_3} (100 g/mol) nas Equações 8 e 9, obtêm-se as equações para alcalinidade de fenolftaleína (A_P) e alcalinidade total (A_T):

$$A_P = \frac{C_{\text{Ácido}} \times f_c \times V_1 \times \frac{1}{2} \times 100 \times 1.000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{C_{\text{Ácido}} \times f_c \times V_1 \times 50.000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (12)$$

$$A_T = \frac{C_{\text{Ácido}} \times f_c \times V_2 \times \frac{1}{2} \times 100 \times 1.000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{C_{\text{Ácido}} \times f_c \times V_2 \times 50.000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (13)$$

É importante ressaltar que os modelos M1, M2 e M3 estão fundamentados no fato de que a alcalinidade devida à espécie carbonato é duas vezes a alcalinidade representada pela Equação 5 ou duas vezes a alcalinidade representada pela Equação 6. Isto se deve ao fato do íon carbonato ser neutralizado em duas etapas que consomem o mesmo volume de ácido (Equações 5 e 6) e que, portanto, representam alcalinidades iguais.

2.2.1 - Modelos M1 e M2

Aqui serão apresentados simultaneamente os modelos M1 e M2, pois os princípios de modelagem são similares. O equacionamento da alcalinidade dos modelos M1 e M2 baseia-se na estequiometria das reações de neutralização entre os íons responsáveis pela alcalinidade e o ácido como descrito nas Equações 5 a 7. Portanto, a alcalinidade e a concentração do íon são obtidas considerando os dados da solução ácida (concentração e o volume de ácido consumido na titulação) e a estequiometria da reação.

Ambos os modelos consideram que somente bicarbonato é neutralizado na faixa de pH entre o primeiro e o segundo pontos de equivalência. No entanto, os modelos se distinguem no que se refere à presença dos íons: o modelo M1 admite somente a presença de carbonato e bicarbonato, enquanto o M2, além destes, admite o hidróxido. Além disso, o modelo M1 considera que somente

carbonato é neutralizado até o primeiro ponto de equivalência. Por sua vez, o modelo M2 considera que carbonato e hidróxido são os íons neutralizados até o primeiro ponto de equivalência, e que hidróxido e bicarbonato não ocorrem simultaneamente numa mesma amostra.

Tendo em vista as considerações dos modelos M1 e M2 citadas anteriormente, conforme mostrado na Figura 4, parte superior, são possíveis quatro situações para a ocorrência dos íons em amostras de água, em função das relações entre as alcalinidades A_P e A_T : hidróxido + carbonato ($A_P > A_T/2$), carbonato ($A_P = A_T/2$), carbonato + bicarbonato ($A_P < A_T/2$) e bicarbonato ($A_P = 0$).

As considerações nas quais se baseiam os modelos M1 e M2, bem como o fato do carbonato ser neutralizado em duas etapas (Equações 5 e 6), permitem que sejam formuladas expressões em função de A_P e A_T para a determinação das alcalinidades das espécies iônicas individualmente (alcalinidade de hidróxido, A_{OH^-} , de carbonato, $A_{CO_3^{2-}}$, e de bicarbonato, $A_{HCO_3^-}$), as quais são mostradas na parte inferior da Figura 4.

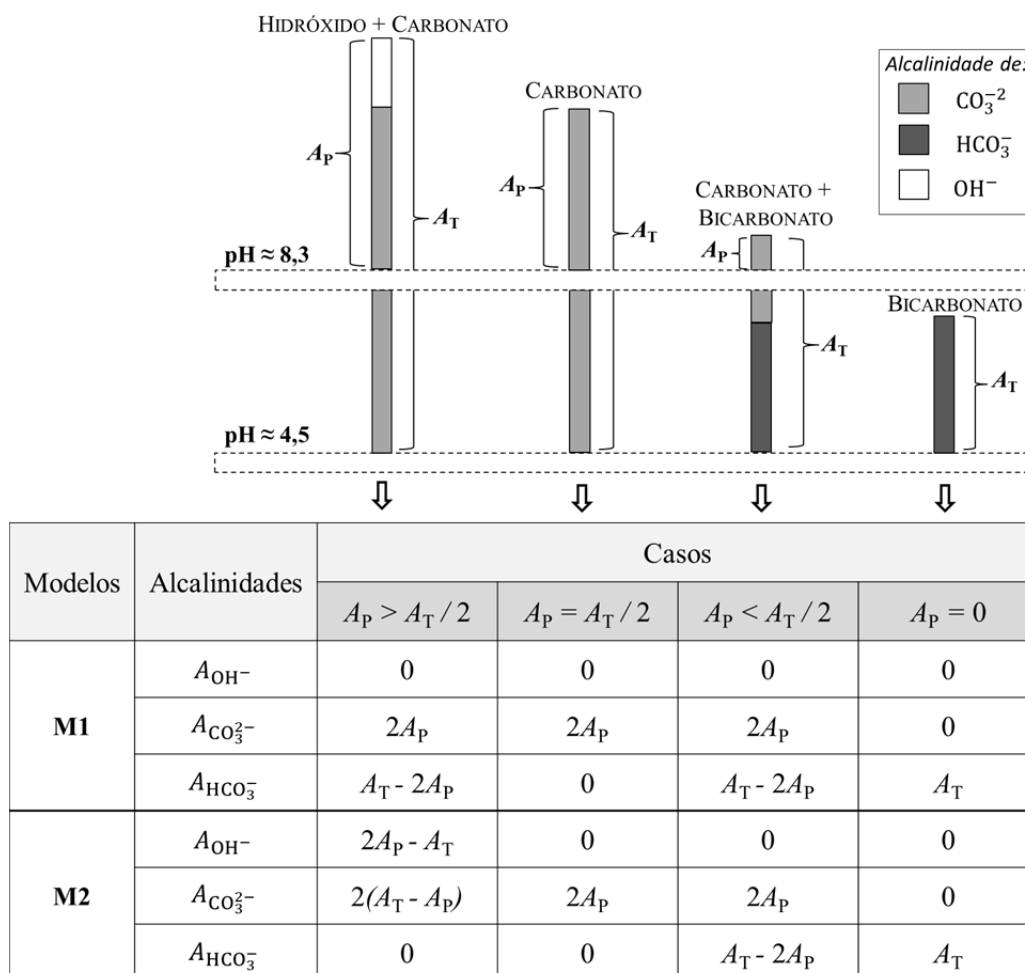


Figura 4. Alcalinidades das espécies para os modelos M1 e M2 (Adaptado de SAYWER; McCARTY, 1978 & EATON et al., 1995).

2.2.2 - Modelo M3

Da mesma forma que os modelos M1 e M2, o equacionamento da alcalinidade das espécies iônicas para o modelo M3 baseia-se na estequiometria das reações de neutralização entre os íons responsáveis pela alcalinidade e o ácido. Entretanto, este modelo diferencia-se do modelo M2 por determinar a alcalinidade de hidróxido a partir do pH da amostra. Sendo assim, ele avalia primeiramente a alcalinidade de hidróxido pela equação proveniente do equilíbrio iônico da água, como mostrado a seguir (SAWYER; MCCARTY, 1978):

$$A_{OH^-} = 10^{(pH - pk_w)} \times r_{CaCO_3} \times M_{CaCO_3} \times 1.000 \quad (14)$$

Onde:

A_{OH^-} Alcalinidade de hidróxido – mgCaCO₃/L

pH Potencial hidrogeniônico da amostra

pk_w Potencial da constante de ionização da água – $pk_w = 1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

Além disso, o modelo M3 avalia simultaneamente as três formas de alcalinidade, algo que não é considerado no modelo M2. No entanto, este modelo se assemelha ao modelo M2 por considerar que carbonato e hidróxido são os íons neutralizados até o primeiro ponto de equivalência. Sendo assim, tendo em vista esta consideração e o fato do íon carbonato ser neutralizado em duas etapas, A_P representará a alcalinidade por hidróxido mais metade da alcalinidade por carbonato, conforme a equação abaixo (SAWYER; MCCARTY, 1978):

$$A_P = \frac{A_{CO_3^{2-}}}{2} + A_{OH^-} \quad (15)$$

Rearranjando esta equação, obtém-se a alcalinidade por carbonato:

$$A_{CO_3^{2-}} = 2(A_P - A_{OH^-}) \quad (16)$$

A alcalinidade por bicarbonato pode então ser determinada a partir do balanço de massa, a saber:

$$A_{HCO_3^-} = A_T - (A_{CO_3^{2-}} + A_{OH^-}) \quad (17)$$

Onde:

$A_{CO_3^{2-}}$ Alcalinidade de carbonato – mgCaCO₃/L

$A_{HCO_3^-}$ Alcalinidade de bicarbonato – mgCaCO₃/L

2.2.3 - Modelo M4

No modelo M4, as equações para o cálculo das alcalinidades de carbonato, bicarbonato e hidróxido são determinadas a partir da combinação da equação da alcalinidade total, a qual é obtida a partir do balanço de cargas, com as equações provenientes do equilíbrio químico do sistema (ROUNDS, 2013).

De acordo com Wolf-Gladrow et al., 2007 (apud DICKSON, 1981), a alcalinidade total é definida como a diferença entre as concentrações das espécies aceptoras e doadoras de prótons presentes em uma solução. Portanto, para uma solução contendo carbonato, bicarbonato e hidróxido, e sendo estas as principais espécies aceptoras de prótons, obtém-se:

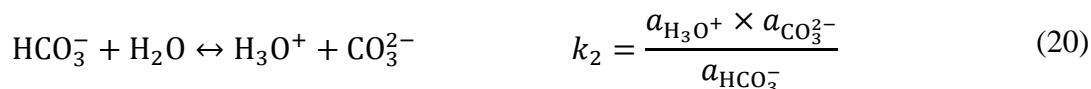
$$A'_T \equiv [\text{aceptores de prótons}] - [\text{doadores de prótons}] \quad (18)$$

$$A'_T \equiv [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (19)$$

Onde:

$[\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ Concentrações das espécies iônicas – mol/L

As reações provenientes do equilíbrio químico do sistema e suas respectivas equações das constantes de equilíbrio, as quais são necessárias ao equacionamento das alcalinidades por meio deste modelo, são apresentadas a seguir:



Onde:

k_2 Segunda constante de ionização do ácido carbônico

k_w Constante de ionização da água

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}, a_{\text{CO}_3^{2-}}, a_{\text{HCO}_3^-}, a_{\text{OH}^-}$ Atividade das espécies iônicas – mol/L

Como k_2 e k_w são funções da temperatura, seus valores podem ser calculados por uma equação empírica, como a seguinte (ROUNDS, 2013 apud STUMM, 1996):

$$\log(k) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4\log(T) + \frac{A_5}{T^2} \quad (22)$$

Onde:

k Constante de equilíbrio químico

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 Coeficientes empíricos (Tabela 2)

T Temperatura – Kelvin

Os valores dos coeficientes empíricos para o cálculo de k_2 e k_w são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes empíricos para o cálculo de k_2 e k_w (ROUNDS, 2013 apud STUMM, 1996).

k	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
k_w	- 283,971	0,05069842	13323	102,24447	- 1119669
k_2	- 107,8871	0,03252849	5151,79	38,92561	- 563713,9

Para a simplificação dos cálculos, são definidas as seguintes constantes combinadas de equilíbrio (ROUNDS, 2013 apud STUMM, 1996):

$$k'_2 \equiv \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2 \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (23)$$

$$k'_w \equiv a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{\gamma_{\text{OH}^-}} \quad (24)$$

Onde:

- k'_2 Segunda constante combinada de ionização do ácido carbônico
 k'_w Constante combinada de ionização da água
 $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}, \gamma_{\text{HCO}_3^-}, \gamma_{\text{OH}^-}$ Coeficientes de atividade das espécies

Neste trabalho, os coeficientes de atividade foram determinados a partir da equação de Debye-Hückel estendida:

$$\log(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \hat{a}_i B\sqrt{I}} \quad (25)$$

Onde:

- γ_i Coeficiente de atividade do íon
 z_i Carga do íon
 \hat{a}_i Diâmetro iônico efetivo – cm
 I Força iônica - $\text{mol}^{1/2}\text{kg}^{-1/2}$
 A Constante característica do solvente – $\text{kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$
 B Constante característica do solvente – $\text{cm}^{-1}\text{kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$

Os valores de A, B, z_i e \hat{a}_i são apresentados na Tabela 3 (MISRA, 2012).

Tabela 3. Valores dos parâmetros A e B (a 25°C e 1 bar), das cargas dos íons (z_i) e do diâmetro efetivo (\hat{a}_i).

Íon	z_i	\hat{a}_i (cm)	A ($\text{kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$)	B ($\text{cm}^{-1}\text{kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$)
OH ⁻	-1	$3,50 \times 10^{-8}$	0,496	$3,285 \times 10^7$
CO ₃ ²⁻	-2	$4,50 \times 10^{-8}$	0,509	$3,281 \times 10^7$
HCO ₃ ⁻	-1	$4,25 \times 10^{-8}$	0,500	$3,262 \times 10^7$
H ⁺	1	$9,00 \times 10^{-8}$	0,527	$3,329 \times 10^7$

Segundo Rounds, 2013 (apud HEM, 1985; LANGELIER, 1936), a força iônica I pode ser estimada como uma função da condutividade elétrica, da seguinte forma:

$$I = 0,00001475 \times CE \quad (26)$$

Onde:

CE Condutividade elétrica – $\mu\text{S}/\text{cm}$
 0,00001475 Constante de proporcionalidade – $\text{cm}/\mu\text{S} \times \text{mol}/\text{kg}$

A partir das Equações 19, 23 e 24, é possível obter as expressões para o cálculo das concentrações molares de carbonato, bicarbonato e hidróxido, quais sejam:

$$[\text{OH}^-] = \{k'_w \times 10^{\text{pH}}\} \quad (27)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{\text{pH}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}}{2 + \frac{10^{-\text{pH}}}{k'_2}} \right\} \quad (28)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{\text{pH}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}}{1 + 2k'_2 \times 10^{\text{pH}}} \right\} \quad (29)$$

Em seguida, as concentrações dessas espécies podem ser convertidas em mgCaCO_3/L :

$$A_{\text{OH}^-} = \{k'_w \times 10^{\text{pH}}\} \times M_{\text{CaCO}_3} \times r_{\text{CaCO}_3} \times 1.000 \quad (30)$$

$$A_{\text{CO}_3^{2-}} = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{\text{pH}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}}{2 + \frac{10^{-\text{pH}}}{k'_2}} \right\} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 1.000 \quad (31)$$

$$A_{\text{HCO}_3^-} = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{\text{pH}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}}{1 + 2k'_2 \times 10^{\text{pH}}} \right\} \times M_{\text{CaCO}_3} \times r_{\text{CaCO}_3} \times 1.000 \quad (32)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realização de tais cálculos, foram utilizados os valores das variáveis de entrada constantes na Tabela 4. Os valores das alcalinidades em mgCaCO_3/L dos íons bicarbonato, carbonato e hidróxido obtidas pelos quatro modelos, para as amostras analisadas são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4. Dados para cálculo da alcalinidade das amostras.

Amostras	pH ⁽¹⁾	T (°C) ⁽²⁾	CE ($\mu\text{S/cm}$) ⁽³⁾	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V _{amostra} (mL)	f _c
AVMG	4,7	26,9	16,1	0,00	0,36	100,0	0,9771
ETA-Tupaciguara	4,8	26,7	7,5	0,00	0,27	100,0	0,9771
Pr: República	4,9	26,9	13,2	0,00	1,03	100,0	0,9771
Aeroporto-Ituiutaba	5,2	26,7	19,6	0,00	1,86	100,0	0,9771
Dist. Amanhece	5,3	26,3	356,1	0,00	0,41	100,0	0,9771
JP814	5,5	21,1	90,5	0,00	0,26	100,0	1,0239
Salto	5,6	18,7	34,2	0,00	0,77	100,0	1,0239
Jaguaruna	6,7	19,8	66,9	0,00	1,76	100,0	0,9233
Flor de Minas	6,9	26,4	135,4	0,00	21,04	100,0	0,9771
Araranguá	6,9	19,5	277,9	0,00	13,90	100,0	0,9233
Barra do Guerino	7,0	20,3	2649,7	0,00	22,93	100,0	0,9233
Caraíba	7,0	21,1	34,9	0,00	3,93	100,0	1,0239
Osório	7,1	20,4	109,4	0,00	12,56	100,0	0,9233
Cochá	7,1	20,8	104,6	0,00	14,34	100,0	1,0239
Laguna	7,5	19,8	308,4	0,00	25,52	100,0	0,9233
Pau Rosado	7,5	26,8	237,9	0,00	29,97	100,0	0,9771
P13_MARA_CPRM	7,5	26,8	331,9	0,00	19,37	50,0	0,9771
JC637	7,6	21,4	568,0	0,00	23,27	100,0	1,0239
JC460	7,7	21,2	176,4	0,00	23,28	100,0	1,0239
Passo de Torres	8,1	19,7	215,4	0,92	25,06	100,0	0,9233
SRI-13-PE	8,1	24,9	119,2	0,17	8,74	50,0	0,9771
JC638	8,1	21,1	225,0	0,00	29,39	100,0	1,0239
SRI-03-PE	11,2	27,9	480,1	20,41	26,74	100,0	1,0178
SRI-10-PE	11,5	24,8	3051,8	15,90	26,25	10,0	0,9771

Notas:

- (1) Valor de pH medido no titulador automático Metrohm Titrando 905 com eletrodo iUnitrode e *software* Tiamo 2.3.
- (2) Temperatura da amostra medida pelo sensor de temperatura do eletrodo durante o ensaio.
- (3) Condutividade elétrica da amostra medida com titulador potenciométrico automático Metrohm Titrando 905, sensor Conductometric cell Pt1000 e *software* Tiamo 2.3.

Tabela 5. Resultados dos cálculos das alcalinidades obtidas dos modelos.

Amostras	pH	$A_T^{(*)}$ (mgCaCO ₃ /L)	$A_{CO_3^{2-}}$ (mgCaCO ₃ /L)				$A_{HCO_3^-}$ (mgCaCO ₃ /L)				A_{OH^-} (mgCaCO ₃ /L)			
			M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4
AVMG	4,7	1,8	0	0	0,0	0,0	1,8	1,8	1,8	2,9	0	0	0,0	0,0
ETA-Tupaciguara	4,8	1,3	0	0	0,0	0,0	1,3	1,3	1,3	2,1	0	0	0,0	0,0
Pr. República	4,9	5,1	0	0	0,0	0,0	5,1	5,1	5,1	5,7	0	0	0,0	0,0
Aeroporto-Ituiutaba	5,2	9,1	0	0	0,0	0,0	9,1	9,1	9,1	9,4	0	0	0,0	0,0
Dist. Amanhece	5,3	2,0	0	0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	2,3	0	0	0,0	0,0
JP814	5,5	1,3	0	0	0,0	0,0	1,3	1,3	1,3	1,5	0	0	0,0	0,0
Salto	5,6	3,9	0	0	0,0	0,0	3,9	3,9	3,9	4,1	0	0	0,0	0,0
Jaguaruna	6,7	8,1	0	0	0,0	0,0	8,1	8,1	8,1	8,1	0	0	0,0	0,0
Flor de Minas	6,9	102,8	0	0	0,0	0,1	102,8	102,8	102,8	102,7	0	0	0,0	0,0
Araranguá	6,9	64,2	0	0	0,0	0,1	64,2	64,2	64,2	64,1	0	0	0,0	0,0
Barra do Guerino	7,0	105,9	0	0	0,0	0,1	105,9	105,9	105,9	105,7	0	0	0,0	0,0
Caraíba	7,0	20,1	0	0	0,0	0,0	20,1	20,1	20,1	20,1	0	0	0,0	0,0
Osório	7,1	58,0	0	0	0,0	0,1	58,0	58,0	58,0	57,9	0	0	0,0	0,0
Cochá	7,1	73,4	0	0	0,0	0,1	73,4	73,4	73,4	73,3	0	0	0,0	0,0
Laguna	7,5	117,8	0	0	0,0	0,4	117,8	117,8	117,8	117,4	0	0	0,0	0,0
Pau Rosado	7,5	146,4	0	0	0,0	0,5	146,4	146,4	146,4	145,9	0	0	0,0	0,0
P13_MARA_CPRM	7,5	189,3	0	0	0,0	0,7	189,3	189,3	189,3	188,5	0	0	0,0	0,0
JC637	7,6	119,1	0	0	0,0	0,5	119,1	119,1	119,2	118,6	0	0	0,0	0,0
JC460	7,7	119,2	0	0	0,0	0,6	119,2	119,2	119,2	118,5	0	0	0,0	0,0
JC638	8,1	150,5	0	0	-0,1	2,1	150,5	150,5	150,5	148,3	0	0	0,0	0,1
Passo de Torres	8,1	115,7	8,5	8,5	8,4	1,5	107,2	107,2	107,2	114,1	0	0	0,0	0,0
SRI-13-PE	8,1	85,4	3,3	3,3	3,2	1,2	82,1	82,1	82,2	84,2	0	0	0,1	0,1
SRI-03-PE	11,2	136,1	207,7	64,4	10,8	27,3	-71,7	0	26,8	1,3	0	71,7	98,5	107,5
SRI-10-PE	11,5	1283,6	1553,6	1013,5	1242,7	1074,1	-271,1	0	-114,6	20,6	0	270,0	155,4	188,9

(*) Alcalinidade total calculada pela Equação 9.

Conforme os resultados dos cálculos mostrados na Tabela 5, os quatro modelos resultam que o íon bicarbonato é o principal responsável pela alcalinidade das amostras AVMG a SRI-13-PE. Esta concordância entre os modelos está coerente com a previsão de que, para valores de pH inferiores a aproximadamente 8,3, as frações molares de carbonato se aproximam de zero, como pode ser observado na Figura 1. Além disso, é esperado que a concentração de hidróxido seja muito pequena em comparação com a de bicarbonato nesta faixa de pH.

Relativamente aos resultados do modelo M4, é possível verificar que para a faixa de pH 4,7-5,6, as alcalinidades de bicarbonato mostraram-se superiores àquelas calculadas pelos demais modelos, ou seja, superiores à alcalinidade total. Esta observação pode ser explicada por meio da análise da Equação 19, a qual para o intervalo de pH em questão pode ser escrita da seguinte forma aproximada: $A_T \approx [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{HCO}_3^-] \approx A_T + [\text{H}_3\text{O}^+]$. Com base nesta equação, é possível verificar que o modelo M4, ao contrário dos demais, considera a concentração do íon hidrônio na avaliação da concentração de bicarbonato. Sendo assim, quanto menor o pH da amostra, mais substancial será a contribuição da concentração do íon hidrônio para a concentração de bicarbonato, e desta forma a alcalinidade desta espécie torna-se significativamente maior que a alcalinidade total.

Para as amostras Jaguaruna a JC638 (pH na faixa 6,9-8,1), os quatro modelos não apresentaram diferenças significativas no cálculo da alcalinidade de bicarbonato pois, para este intervalo de pH, a contribuição da concentração do íon hidrônio é desprezível e a concentração de carbonato determinada pelo modelo M4 é muito pequena comparada à de bicarbonato.

Particularmente em relação às amostras Passo de Torres, SRI-13-PE, SRI-03-PE e SRI-10-PE, observa-se que:

1. As alcalinidades de carbonato calculadas pelo modelo M1 para as amostras SRI-03-PE e SRI-10-PE são consideravelmente maiores do que aquelas estimadas pelos demais modelos. Isto pode ser explicado devido ao fato de que este modelo desconsidera a neutralização de hidróxido acima do pH do primeiro ponto de equivalência. Sendo assim, se a contribuição de hidróxido for relevante para a alcalinidade, ela será adicionada à alcalinidade do carbonato e o modelo resultará uma alcalinidade de carbonato superestimada;
2. O modelo M1 determinou alcalinidades negativas de bicarbonato para as amostras SRI-03-PE e SRI-10-PE, e isto se deve ao fato de que este modelo determina a alcalinidade de bicarbonato por meio de uma equação que produz resultados negativos quando $2A_P > A_T$. Isto ocorre em condições de pH elevado, geralmente acima de 10 (SAWYER; McCARTY, 1978), ou seja, quando a alcalinidade de bicarbonato é desprezível e as espécies que contribuem significativamente para a alcalinidade são o hidróxido e o carbonato;
3. Para a amostra SRI-10-PE, o modelo M3 determinou uma alcalinidade de bicarbonato negativa. Uma possível explicação para este resultado baseia-se no fato de que se até o primeiro ponto de

equivalência houver a neutralização de outras espécies presentes em concentrações significativas, além de carbonato e hidróxido, a alcalinidade de carbonato calculada pela Equação 16 será superestimada, e se a contribuição dessas outras espécies for superior àquela do bicarbonato presente na amostra, a alcalinidade de bicarbonato calculada pela Equação 17 será negativa e, portanto, não terá significado;

4. O modelo M2 não prevê alcalinidade de bicarbonato para as amostras SRI-03-PE e SRI-10-PE, pois nestes casos $2A_P > A_T$. Portanto, este modelo considera que as frações molares de bicarbonato para estas amostras são nulas. O modelo M4, por sua vez, determinou alcalinidades de bicarbonato iguais a 1,3 e 20,6 mg CaCO₃/L para essas amostras. Estes valores representam frações molares de bicarbonato iguais a 0,09 e 0,04 (Tabela 6), as quais correspondem às frações molares do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono, pois este modelo é baseado nas reações de equilíbrio químico do sistema. Consequentemente, para estas amostras, o modelo M2 não está sendo coerente com o equilíbrio carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono.
5. Para as amostras Passo de Torres e SRI-13-PE, o modelo M3 resultou alcalinidades de bicarbonato iguais a 107,2 e 82,2 mgCaCO₃/L. Estes valores representam frações molares iguais a 0,86 e 0,93, respectivamente (Tabela 6). O modelo M4, por outro lado, determinou alcalinidades de bicarbonato 114,1 e 84,2 mgCaCO₃/L. Estes valores representam frações molares iguais a 0,99 (Tabela 6), as quais correspondem às frações molares do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono. Portanto, para estas amostras, o modelo M3 não está sendo coerente com o equilíbrio carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono.
6. Para a amostra SRI-03-PE, o modelo M3 encontrou uma alcalinidade de bicarbonato superior à de carbonato. No entanto, isto deve ser uma incoerência do modelo, pois neste caso o equilíbrio do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono prevê uma fração molar de carbonato superior a de bicarbonato, conforme apresentado na Tabela 6.
7. As amostras SRI-03-PE e SRI-10-PE apresentaram valores de pH bem superiores aos que normalmente são encontrados em águas subterrâneas. Tal fato pode significar uma provável contaminação dos poços onde foram realizadas as coletas.

Tabela 6. Comparação entre as frações molares de carbonato e bicarbonato obtidas do sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M3 e modelo M4, para as amostras que apresentaram dois pontos de equivalência.

Amostras	Sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$		M3		M4	
	$x_{\text{CO}_3^{2-}}$	$x_{\text{HCO}_3^-}$	$x_{\text{CO}_3^{2-}}$	$x_{\text{HCO}_3^-}$	$x_{\text{CO}_3^{2-}}$	$x_{\text{HCO}_3^-}$
SRI-03-PE	0,91	0,09	0,45	0,55	0,91	0,09
SRI-10-PE	0,96	0,04	-	-	0,96	0,04
Passo de Torres	0,01	0,99	0,14	0,86	0,01	0,99
SRI-13-PE	0,01	0,99	0,07	0,93	0,01	0,99

Notas:

- 1) As frações molares de carbonato e bicarbonato da amostra SRI-10-PE determinadas pelo modelo 3 não possuem significado, pois a concentração de bicarbonato resultou negativa para este caso;
- 2) As frações molares foram calculadas com base nas espécies CO_3^{2-} , HCO_3^- e CO_2 , a partir da seguinte expressão: $x_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i}$, onde C_i é a concentração da espécie em mol/L.

4 - CONCLUSÃO

Os resultados experimentais sugerem que a determinação prévia dos valores de pH das amostras norteia a utilização dos modelos de cálculo de alcalinidade apresentados neste trabalho. Os modelos M1, M2 e M3 são bastante práticos e apresentam resultados de alcalinidade coerentes com o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ para amostras com valores de pH < 8,1. No entanto, estes modelos podem não ser recomendáveis para o cálculo da alcalinidade de amostras na faixa de pH 4,7-5,6, pelo fato de não levarem em consideração a influência da concentração do íon hidrônio na alcalinidade de bicarbonato. Ademais, estes modelos não produziram resultados coerentes para as amostras com pH > 11,0, e portanto não são indicados nestas condições. Sendo assim, apesar da utilização dos modelos M1, M2 e M3 ser bastante disseminada, nem sempre eles serão os mais recomendados.

Em toda a faixa de pH considerada nos experimentos, o modelo M4 foi aquele que produziu os resultados mais coerentes com o sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono, bem como foi único a considerar a contribuição não desprezível da concentração do íon hidrônio sobre a alcalinidade de bicarbonato para o caso de amostras com pH baixo (faixa de 4,7-5,6). Entretanto, este modelo é mais complexo do que os demais, pois além do volume no ponto final da titulação e pH da amostra, requer medições de temperatura e condutividade elétrica. Porém, esta observação nem sempre consistirá em uma dificuldade para a aplicação deste modelo em laboratórios analíticos, visto que tais medições são essenciais para a caracterização das amostras e geralmente fazem parte da rotina de trabalho.

Por fim, a Tabela 8 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens dos modelos avaliados neste trabalho. Ela pode ser usada como uma orientação para a aplicação destes modelos.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens dos modelos avaliados.

Modelos	Vantagens	Desvantagens
M1	<p>❶ Simplicidade e praticidade, pois as alcalinidades das espécies podem ser calculadas diretamente a partir do conhecimento de A_P e A_T;</p> <p>❷ Apresentou resultados compatíveis com o sistema $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ para as amostras com $pH < 8,1$, uma vez que o modelo determina principalmente bicarbonato nesta faixa.</p>	<p>❶ Não admite em seus cálculos a ocorrência simultânea dos três tipos de alcalinidade em uma amostra;</p> <p>❷ Não determina a alcalinidade por hidróxido. Portanto, esta é agrupada na alcalinidade por carbonato;</p> <p>❸ Ocorrem resultados negativos de concentrações de bicarbonato quando $2A_P > A_T$;</p> <p>❹ Para amostras com pH baixo (entre 4,7 e 5,6), o modelo subestima a alcalinidade de bicarbonato, por não considerar a influência do íon hidrônio em seus cálculos;</p> <p>❺ Não considera os equilíbrios químicos básicos do sistema.</p>
M2	<p>❶ Simplicidade e praticidade, pois as alcalinidades das espécies podem ser calculadas diretamente a partir do conhecimento de A_P e A_T;</p> <p>❷ Apresentou resultados compatíveis com o sistema $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ para as amostras com $pH < 8,1$, uma vez que o modelo determina principalmente bicarbonato nesta faixa;</p> <p>❸ O modelo considera a alcalinidade por hidróxido quando $2A_P > A_T$.</p>	<p>❶ Não admite em seus cálculos a ocorrência simultânea dos três tipos de alcalinidade em uma amostra;</p> <p>❷ Para amostras com pH baixo (entre 4,7 e 5,6), o modelo subestima a alcalinidade de bicarbonato, por não considerar a influência do íon hidrônio em seus cálculos;</p> <p>❸ Não considera os equilíbrios químicos básicos do sistema.</p>
M3	<p>❶ Determina simultaneamente as três formas de alcalinidade;</p> <p>❷ Apresentou resultados compatíveis com o sistema $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ para as amostras com $pH < 8,1$, uma vez que o modelo determina principalmente bicarbonato nesta faixa.</p>	<p>❶ Para as amostras com $pH > 11,0$, o método apresentou valores negativos de alcalinidade de carbonato e bicarbonato;</p> <p>❷ Para amostras com pH baixo (entre 4,7 e 5,6), o modelo subestima a alcalinidade de bicarbonato, por não considerar a influência do íon hidrônio em seus cálculos;</p> <p>❸ Não considera os equilíbrios químicos básicos do sistema.</p>
M4	<p>❶ Determina simultaneamente as três formas de alcalinidade;</p> <p>❷ Considera os equilíbrios químicos básicos do sistema. Portanto, o modelo apresentou resultados compatíveis com o sistema $CO_3^{2-}/HCO_3^-/CO_2$ para toda a faixa de pH das amostras;</p> <p>❸ O modelo se diferencia dos demais por considerar a influência da concentração do íon hidrônio no cálculo da alcalinidade de bicarbonato. Esta influência torna-se significativa para o caso de amostras com pH baixo (entre 4,7 e 5,5).</p>	<p>❶ As equações deste modelo necessitam do conhecimento adicional dos valores de temperatura, pH e condutividade elétrica das amostras. Portanto, o modelo demanda a realização de medições complementares.</p>

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DICKSON, A.G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. **Deep-Sea Res.** 28A (6), 609–623, 1981
- DREVER, J.I., **The Geochemistry of Natural Waters**, 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1997
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. Baltimore: United Book Press, Inc., 1995
- FEITOSA F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia Conceitos e Aplicações**. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008.
- HEM, J.D.; **Study and interpretation of chemical characteristics of natural water**. 3. ed. U.S. Washington: Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 1985. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/>>. Acesso em: 27 mar. 2014.
- KIRBY, C.S; CRAVOTTA III, C. A. **Applied Geochemistry**. Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations, v. 20, p. 1920-1940, 2005.
- LANGELIER, W. F. Effect of temperature on the pH of natural Waters. **Journal of the American Water Works Association**, v. 28, p. 1500-1504, 1936.
- MISRA, C. K. **Introduction to Geochemistry: Principles and applications**. 1. ed. West Sussex: Wiley-Blackwell, 2012.
- RICHTER, W.; TINNER, U. **Practical aspects of modern titration – Monograph**, 2004. Disponível em: <<http://metrohm.com/com/Applications/literature/monographs.html?identifier=80165003&language=en&name=80165003>>. Acesso em: 09 abr. 2014.
- ROUNDS, S. **Alkalinity Calculation Methods**, 2013. Disponível em: <<http://or.water.usgs.gov/alk/methods.html#speciation>>. Acesso em: 27 mar. 2014.
- ROUNDS, S. **Office of Water Quality Technical Memorandum**, 2012. Disponível em: <<http://water.usgs.gov/admin/memo/QW/qw12.05.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2014.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering**. 3. ed. McGraw-Hill Book Company, 1978.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- WOLF-GLADROW, D. A.; ZEEBE, R. E.; KLAAS, C.; KÖRTZINGER, A.; DICKSON, A. G. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Science Direct – Marine Chemistry**, v. 106, p. 287 – 300, 2007.