

Interacções entre o meio aquático e
a atmosfera
precipitação e dissolução

Cristina Oliveira

Química do Meio Aquático

Índice

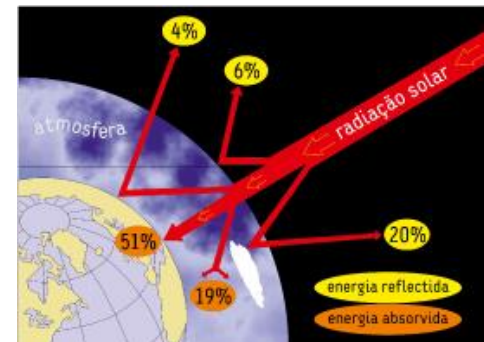
- A atmosfera
- Aerossóis atmosféricos
- Mecanismos de precipitação
- Óxidos de enxofre
- Óxidos de azoto
- Efeitos da precipitação ácida sobre as águas e os solos
- Solubilidade de gases em águas
 - Gases dissolvidos em águas
 - Lei de Henry
- Salinidade e Clorinidade da água do mar
- Solubilidade e Constante de solubilidade
- O sistema carbonato em águas naturais
- Alcalinidade
- Dureza da água

A Atmosfera

- **A atmosfera terrestre** é uma camada de gases que cercam o planeta Terra e a protegem do ambiente hostil do espaço exterior.

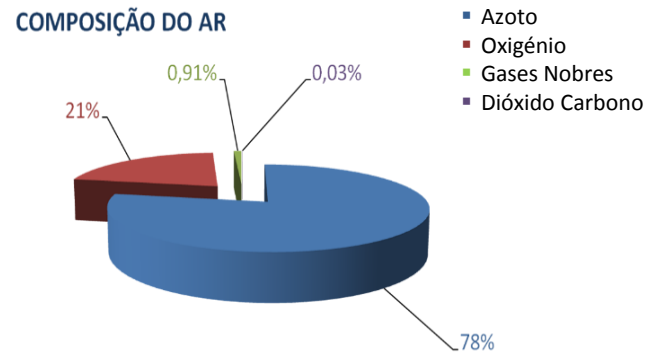


- Esta mistura de gases é conhecida como **ar**. A atmosfera protege a vida na Terra absorvendo radiação UV solar e reduzindo temperaturas extremas entre o dia e a noite.
- A sua temperatura média é de 15 °C.



A Atmosfera

- Constituição de uma atmosfera limpa: ~ 78 % azoto (N_2), 21% oxigénio (O_2), 0,91% árgon (Ar), 0,03% dióxido de carbono (CO_2), e o restante são quantidades vestigiais de outros gases (CH_4 , NO_2 , CO, N_2O , H_2 , SO_2 , Kr, Ne e O_3), vapor de água, poeiras e microorganismos.

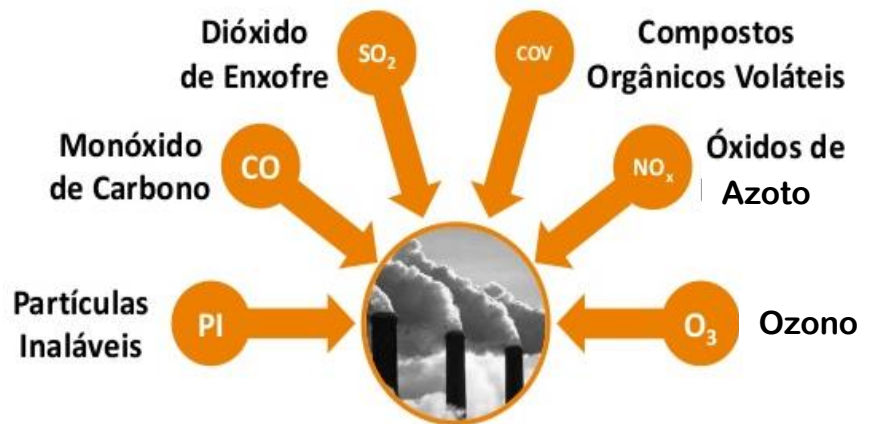
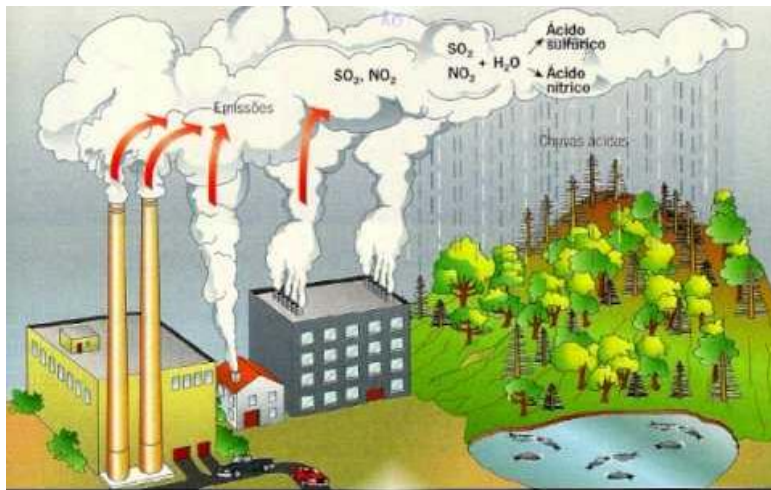


- É a fonte de dióxido de carbono para a fotossíntese das plantas e de oxigénio para a respiração.



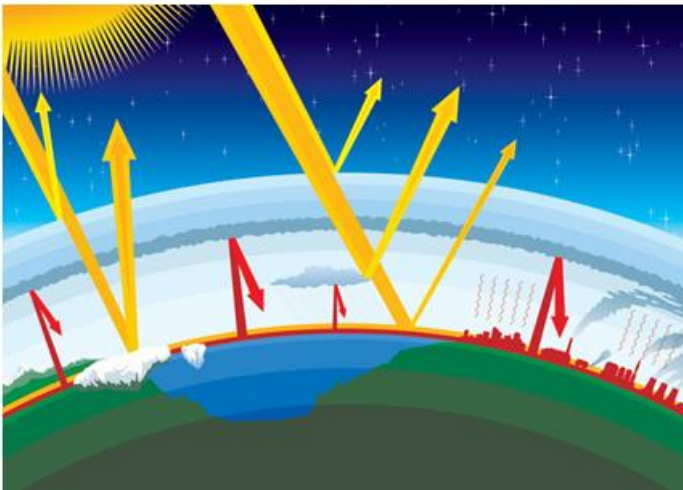
A Atmosfera

- A composição da atmosfera terrestre tem vindo a ser alterada em consequência das actividades humanas e algumas destas mudanças são prejudiciais à saúde do homem e aos ecossistemas, constituindo o que se designa por **poluição atmosférica**, por ex: *chuvas ácidas*, *smog fotoquímico* e *gases com efeito de estufa*.

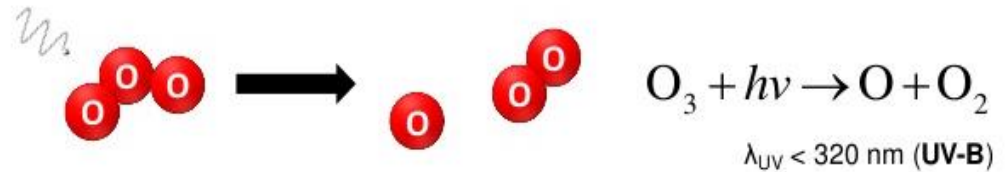


A Atmosfera

- Gases como o ozono e o dióxido de carbono são componentes secundários da atmosfera que têm um efeito importante na absorção da radiação. O ozono nas camadas superiores da atmosfera filtra a radiação UV perigosa para os organismos vivos
- Na troposfera é um poluente. É tóxico para os animais e plantas e também danifica materiais devido às suas propriedades oxidantes.



Fotodissociação das moléculas de ozono, O_3 , por absorção de radiação UV.



Existe ainda uma outra reação (bastante mais lenta), em que o ozono reage com o oxigênio atômico originando duas moléculas de dióxido de oxigênio.



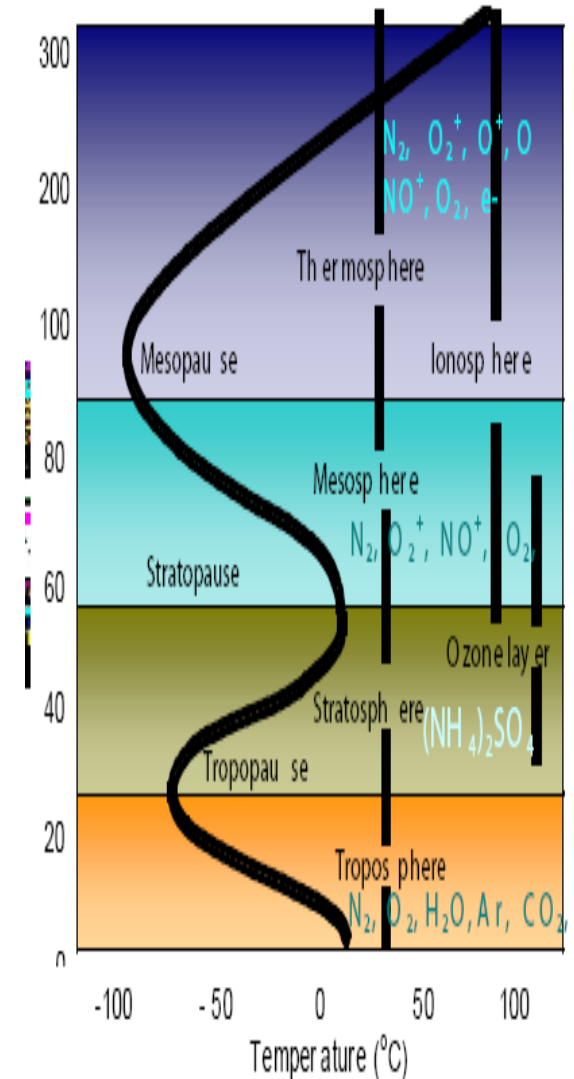
A **atmosfera** considera-se dividida em 4 partes, separadas por pausas.

Troposfera

- É a camada da atmosfera que está em contacto com a superfície terrestre e que contém o ar que respiramos
- Tem altitude entre 8 e 16 km
- É a camada mais densa
- O ar junto ao solo é mais quente, diminuindo a temperatura com a altitude até cerca de - 60 °C.

Estratosfera

- Situa-se entre os 12- 50 km;
- Nesta camada a temperatura aumenta de -60 a 0 °C. Este aumento deve-se à interacção química e térmica entre a radiação solar (ultravioleta) e os gases aí existentes
- É aqui que se encontra a camada de ozono



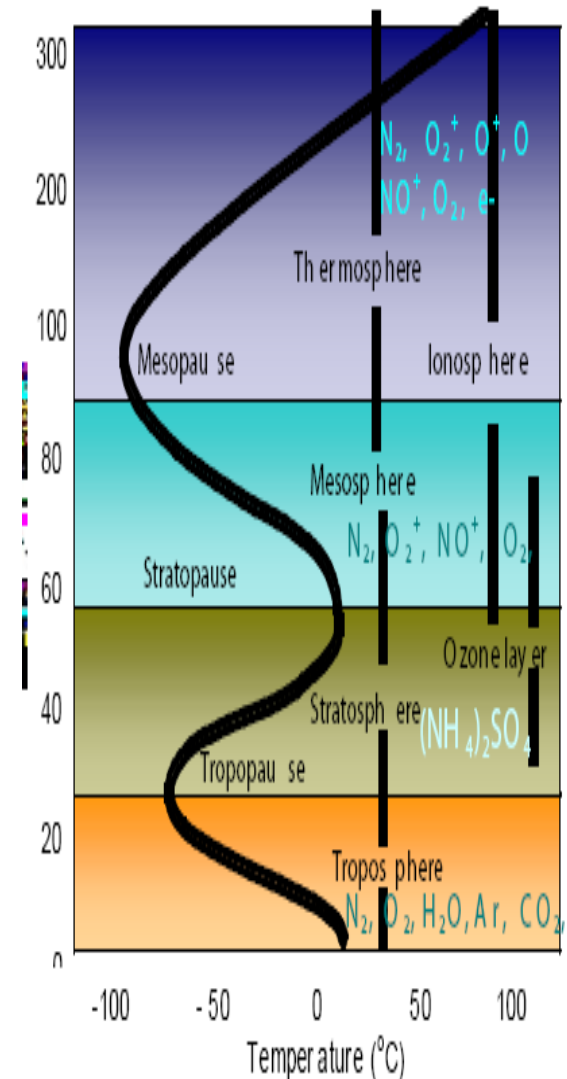
A **atmosfera** considera-se dividida em 4 partes, separadas por pausas.

Mesosfera

- Situa-se entre os 50 e 80 km
- É a camada mais fria da atmosfera; a temperatura volta a diminuir com a altitude, chegando aos $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- A absorção da radiação solar é fraca

Termosfera

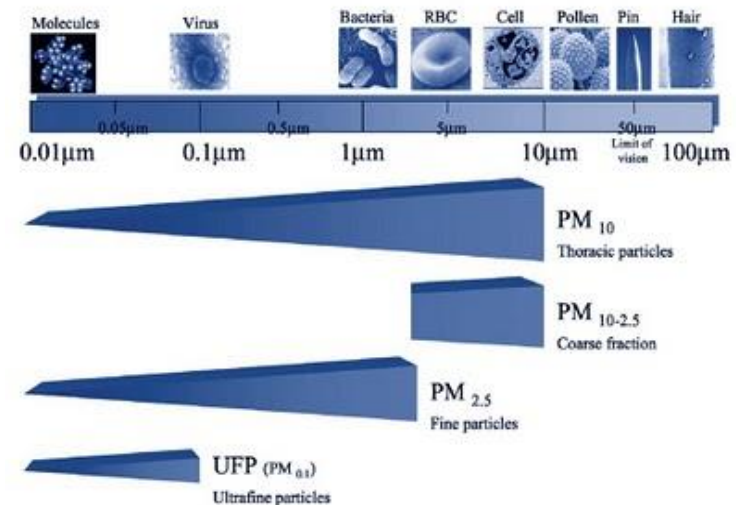
- A camada mais externa, vai para além dos 1000 km
- A mais quente; a temperatura pode atingir os $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Subdivide-se em duas partes a **ionosfera** (até 550 km) e a **exosfera** (parte exterior da atmosfera que se dilui no espaço).



Aerossóis Atmosféricos

Aerossóis atmosféricos ou matéria particulada (PM) – pequenas partículas (< 100 μm) sólidas ou líquidas, suspensas no ar. Individualmente invisíveis a olho nu. Colectivamente podem alterar a visibilidade.

- Têm tamanhos, formas e composição química diferentes.
- As menores sólidas têm 0,002 mm (2 μm) enquanto as gasosas têm de 0,01-1 μm . As maiores chegam aos 100 μm . Gotículas que coalescem e formam partículas maiores são consideradas gotas que geralmente caem, deixando de estar suspensas.
- Não são esféricas mas classificam-se pelo seu diâmetro aerodinâmico
- Têm impacto no clima, na saúde dos seres vivos e no património edificado



Aerossóis Atmosféricos

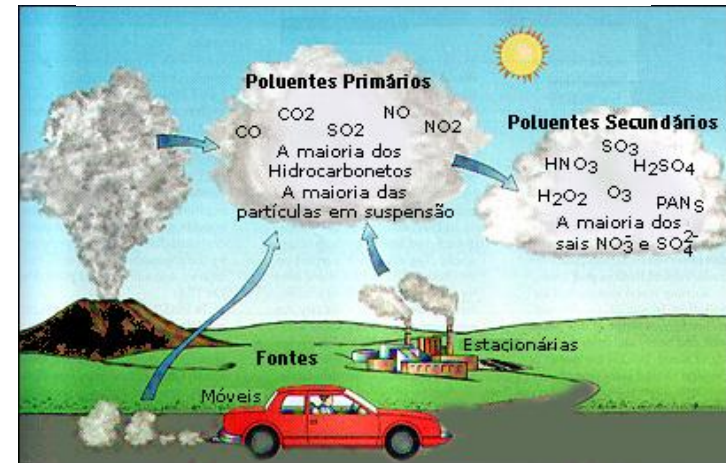
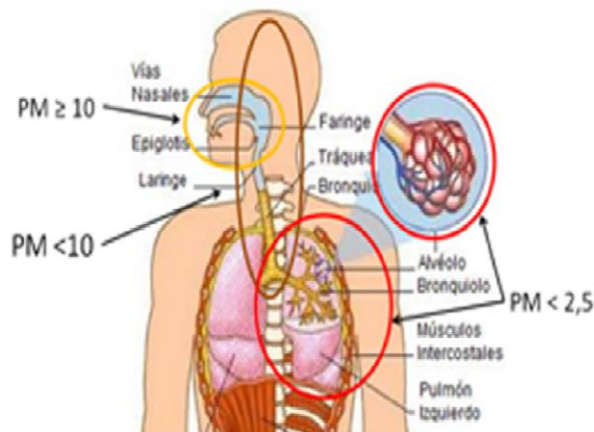
Classificação

Tamanho: finas $\Phi < 2,5 \mu\text{m}$
grosseiras $\Phi \geq 2,5 \mu\text{m}$

Origem – primária ou secundária

Fonte - natural (poeiras, cinzas dos vulcões, spray marinho, pólenes) ou antropogénica (pneus e travões e fumo dos escapes)

Grosseiras – naturais
Finas – antropogénicas



PM₁₀ – inaláveis – pulmões

PM_{2,5} – respiráveis – profundamente pulmões

Ultrafinas - $\Phi < 0,1 \mu\text{m}$ – alvéolos pulmonares

Nano partículas – entram na rede sanguínea

Mecanismos de precipitação

- ❖ **Precipitação** - fenómeno que consiste na sedimentação pela acção da gravidade da matéria que existe suspensa na atmosfera e que pela acção do vento ou das águas, em qualquer estado físico, deposita. A deposição ocorre quando o agente transportador perde a sua capacidade de transporte que é função da sua velocidade e viscosidade
- ❖ Tempo de permanência na atmosfera depende do tamanho das partículas
- ❖ Pela lei de Stokes a velocidade de deposição da partícula aumenta com o quadrado do seu diâmetro, i.e., uma partícula com metade do diâmetro de outra assenta quatro x mais devagar.

$$V_s = \frac{1}{18} \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta_f}$$

V_s - velocidade de sedimentação das partículas

g - aceleração da gravidade

ρ_p - densidade das partículas

ρ_f - densidade do fluido

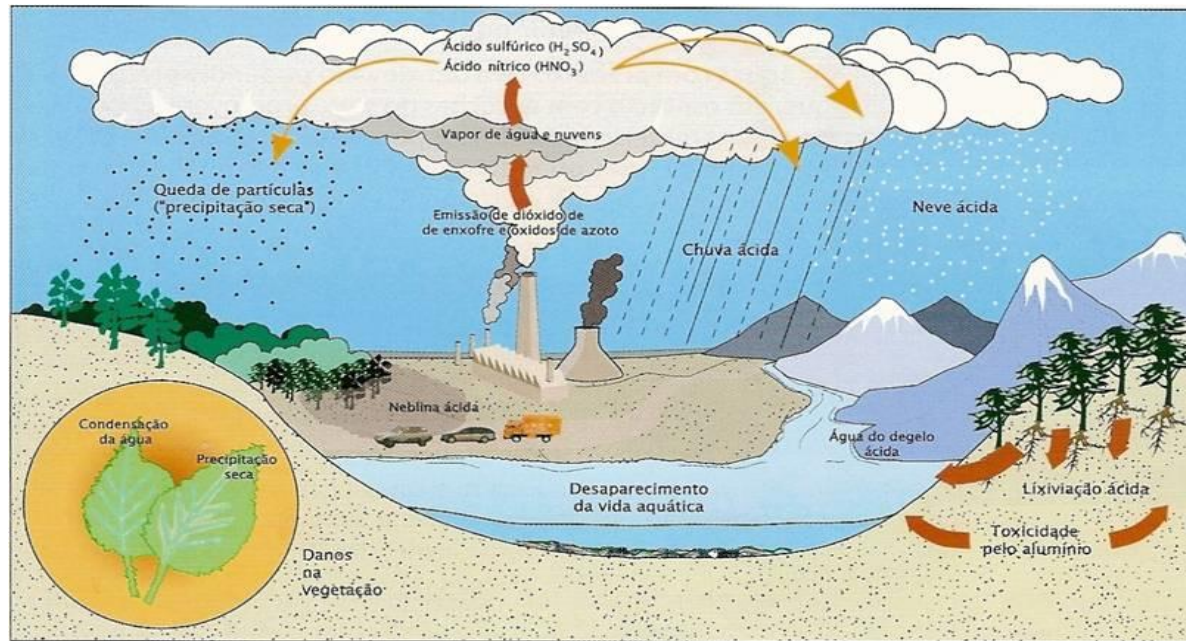
η_f - viscosidade do fluido

d_p - diâmetro da partícula

Mecanismos de precipitação

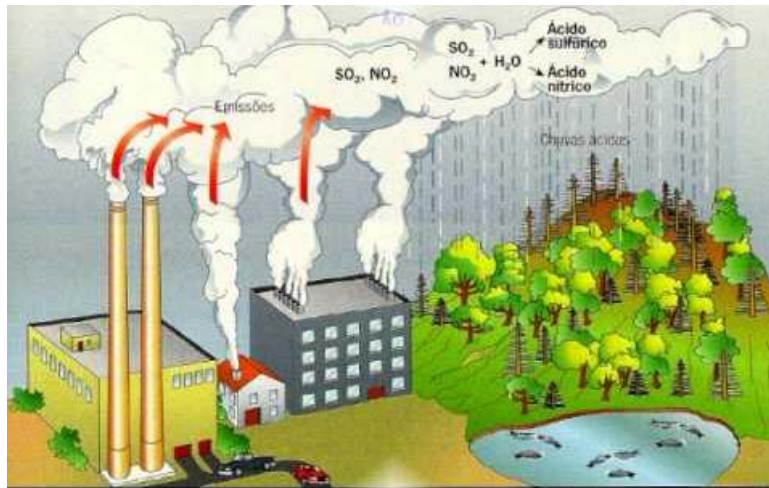
- ❖ Partículas maiores precipitam mais rapidamente - algumas horas a dias
Partículas finas – permanecem de vários dias a vários semanas/meses no ar
- ❖ As ultrafinas assentam tão lentamente que se podem manter indefinidamente no ar.
- ❖ Podem agregar-se para formar outras maiores e depois depositarem ou podem depositar por acção da chuva.
- ❖ A deposição por precipitação pode ocorrer por via húmida ou seca.

Mecanismos de precipitação



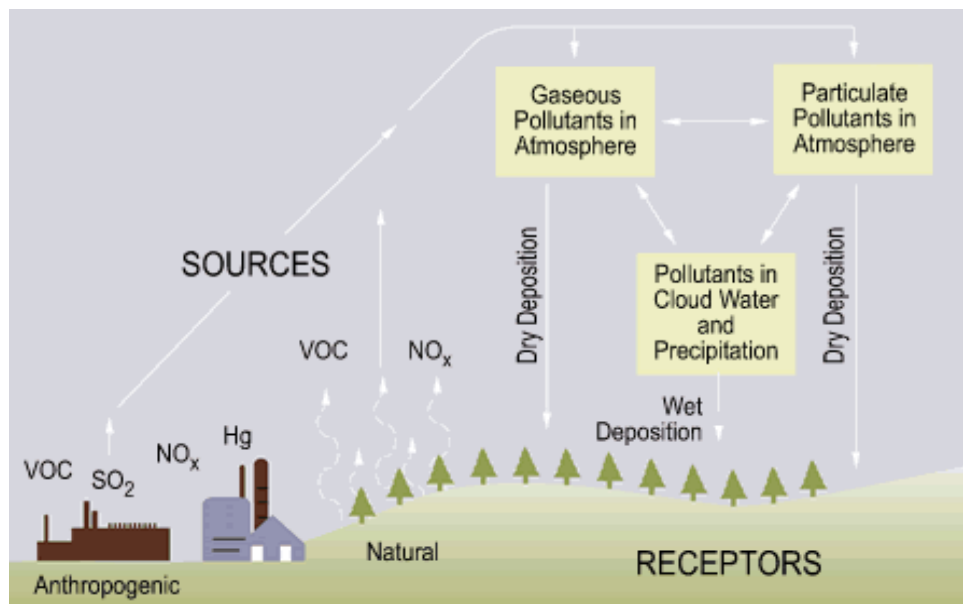
- ❖ Embora menos significativa, a deposição a seco, i.e., a que ocorre na ausência de precipitação, representa cerca de 20 a 40% da deposição ácida total nas regiões industrializadas. Para além da deposição de material sólido em suspensão no ar, este tipo de deposição também inclui a aderência e adsorção de partículas e gases na superfície da vegetação, nos solos e materiais geológicos e nas estruturas edificadas.
- ❖ A deposição seca tem um papel secundário excepto próximo das instalações industriais que emitem grandes volumes de partículas para o ar.

- ❖ A precipitação ácida ocorre, essencialmente, pela via húmida.
- ❖ A deposição por via húmida ocorre quando alguma forma de precipitação (chuva, neve, granizo ou outra) remove os compostos ácidos da atmosfera, depositando-os sobre a superfície. Assumem particular importância os compostos azotados (NO_x) gerados pelas altas temperaturas de queima dos combustíveis fósseis e os compostos de enxofre (SO_x) produzidos pela oxidação das impurezas sulfurosas existentes na maior parte dos carvões e petróleos.



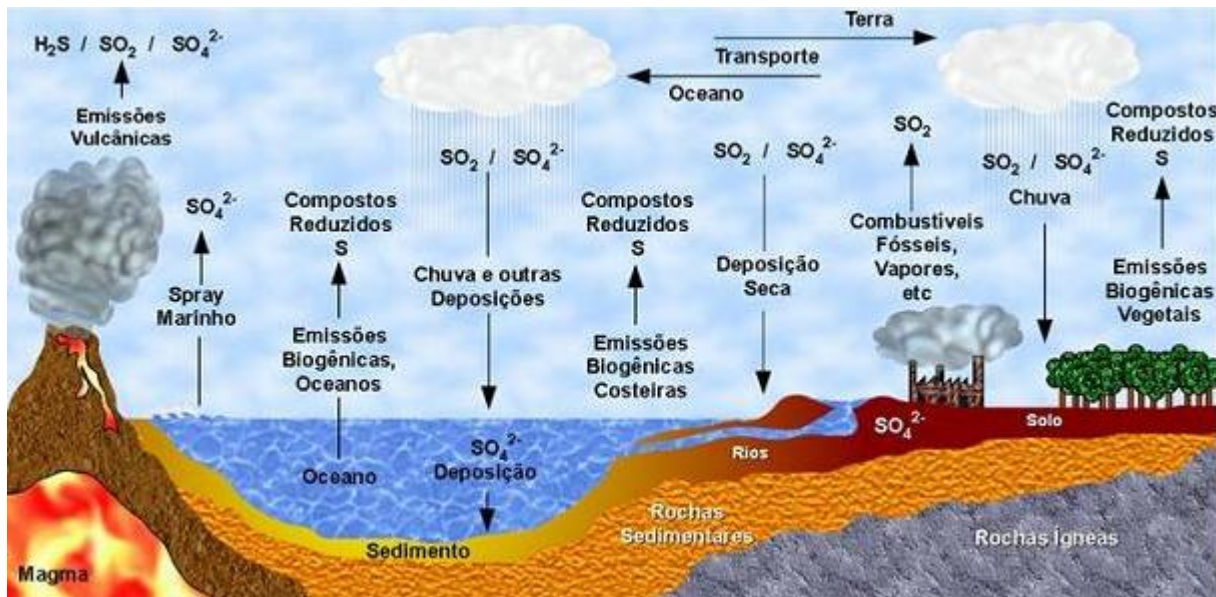
- ❖ Os efeitos ambientais da precipitação ácida levaram à adopção de medidas legais restritivas da queima de combustíveis ricos em enxofre, obrigando à adopção de tecnologias de redução das emissões de azoto reactivo para a atmosfera.

- ❖ As principais fontes antropogénicas dos poluentes gasosos primários são as indústrias, as centrais termoelétricas e os veículos motorizados.



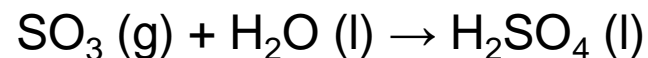
Óxidos de enxofre

- A principal causa de acidificação da precipitação é a presença na atmosfera de óxidos de enxofre (SO_x), em particular o dióxido de enxofre (SO_2), um gás proveniente da oxidação de compostos de enxofre (S) contidos nos combustíveis fósseis e na matéria orgânica que é queimada.



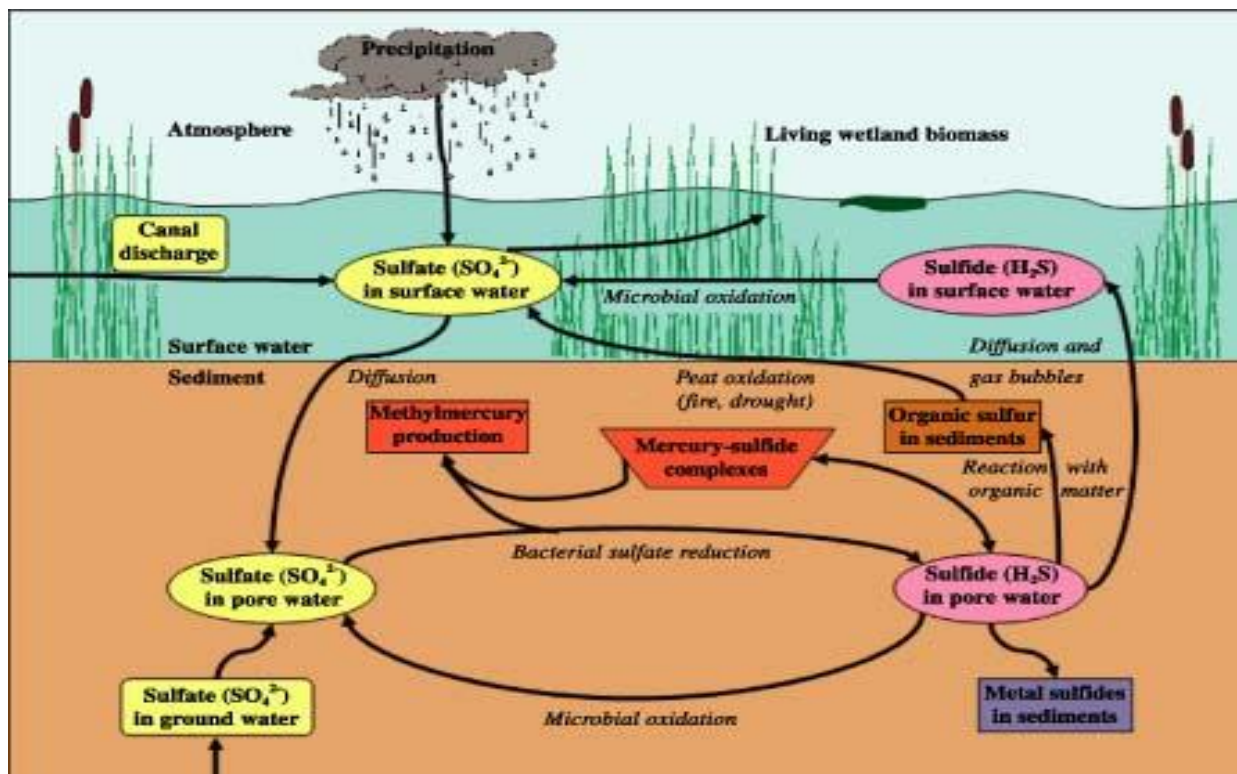
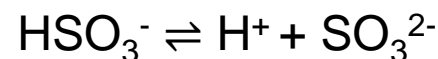
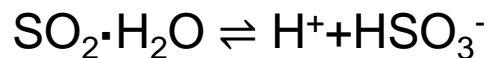
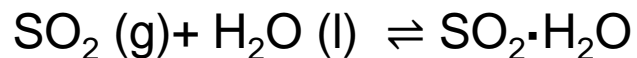
- Na fase gasosa o dióxido de enxofre é oxidado por adição do radical hidroxilo
$$\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{HOSO}_2\cdot$$

que é seguida por $\text{HOSO}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{SO}_3$



Óxidos de enxofre

- O dióxido de enxofre dissolvido, num processo similar ao do dióxido de carbono, hidrolisa através de:



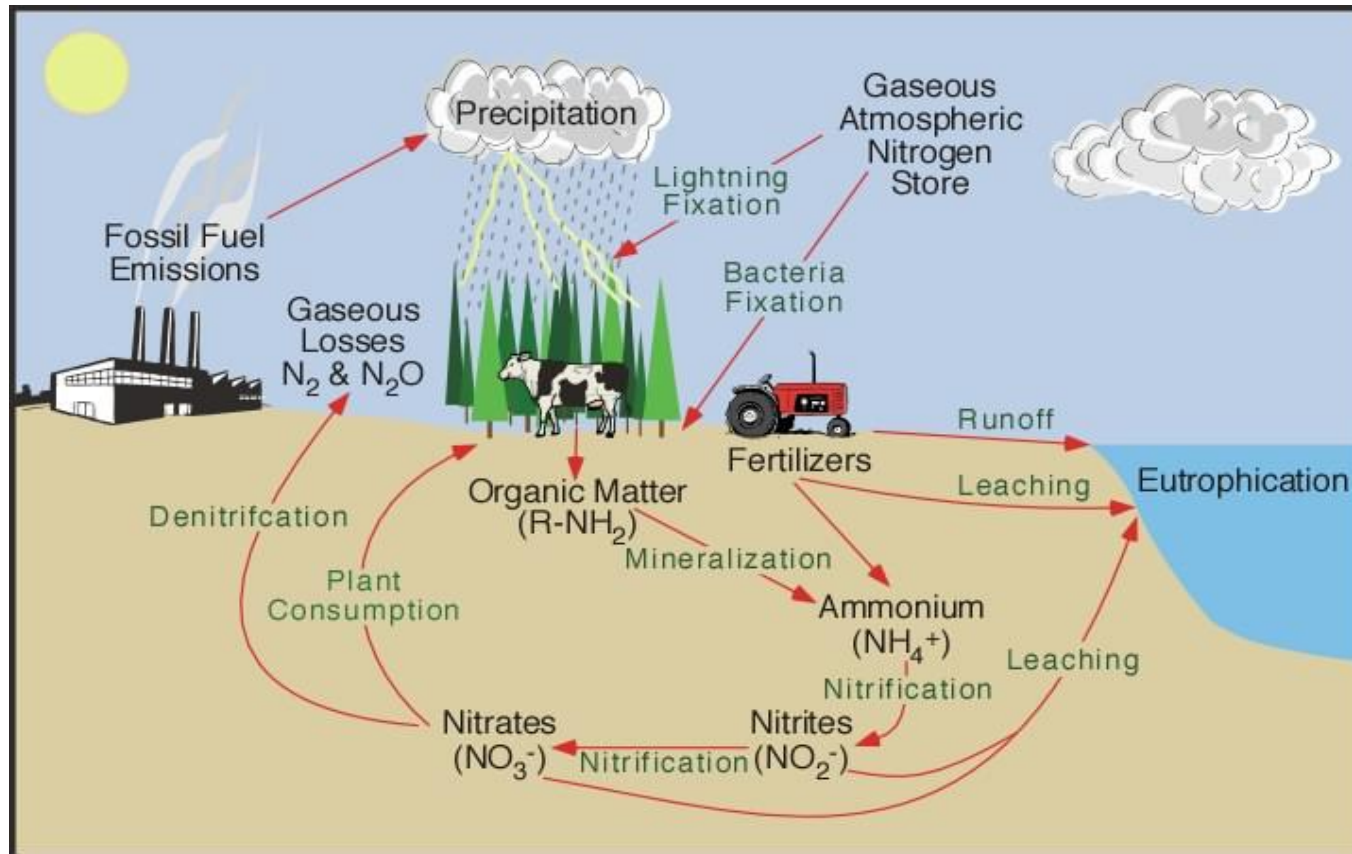
Ciclo do enxofre

Óxidos de azoto

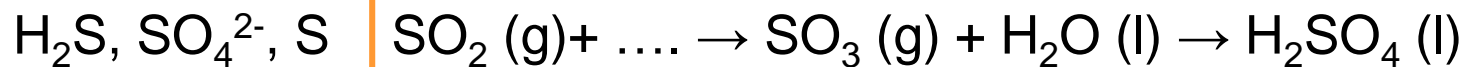
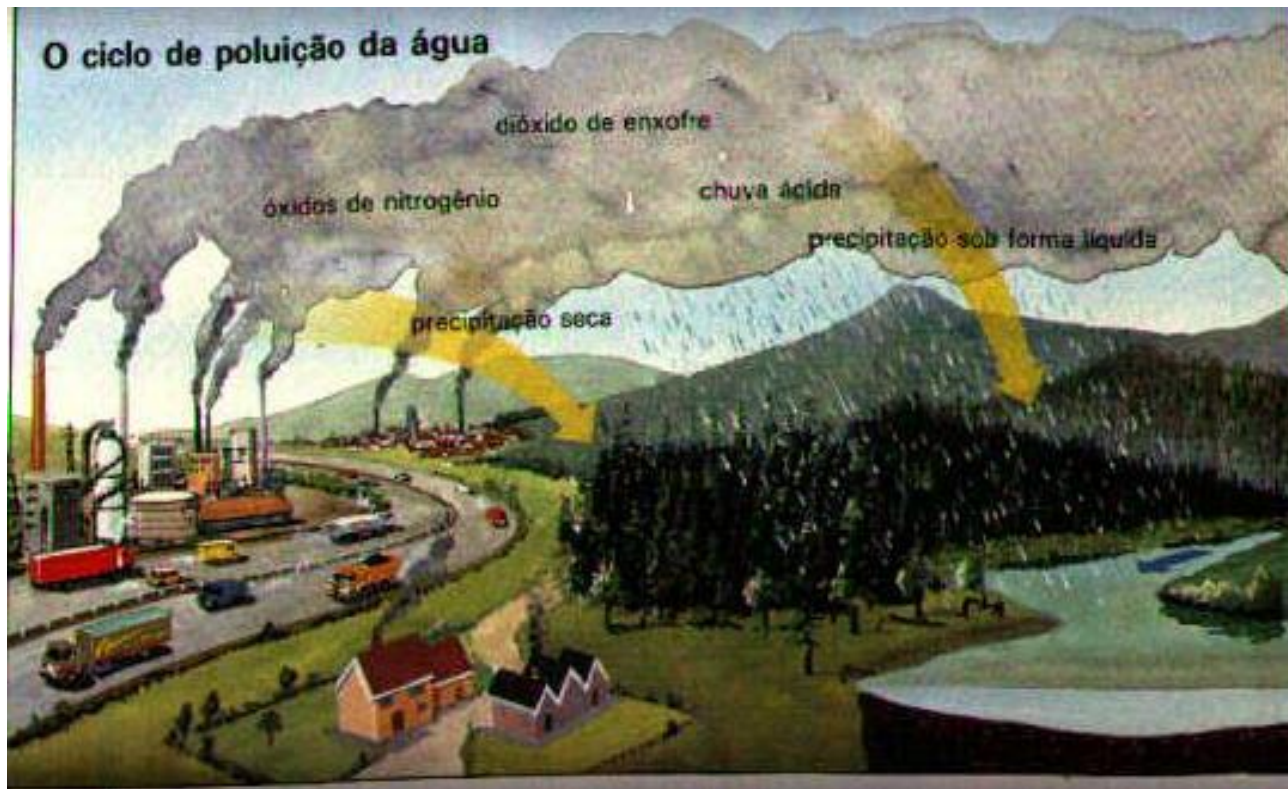
- Os óxidos de azoto [NO_x] participam, na atmosfera, em reacções fotoquímicas que originam a produção de poluentes secundários.
- São conhecidos sete compostos de oxigénio e azoto, globalmente designados por NO_x: N₂O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄ e N₂O₅.
- Outros compostos de azoto são os ácido nitroso (HNO₂) e o ácido nítrico (HNO₃). Do ponto de vista de poluição atmosférica, são particularmente importantes os monóxido e dióxido de azoto (NO e NO₂, respectivamente). Estes dois compostos provêm da combustão de combustíveis fósseis, como resultado da combinação rápida do azoto, existente no ar ou no combustível, com o oxigénio atmosférico, a altas temperaturas.
- $$\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g})$$
- $$2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$$
- $$2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{HNO}_3 (\text{aq}) + \text{HNO}_2 (\text{aq})$$

Óxidos de azoto

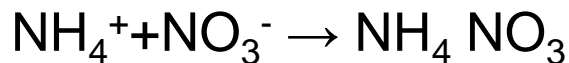
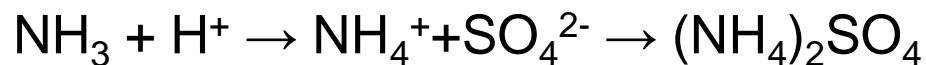
- Outro composto de azoto, o amoníaco (NH_3), é igualmente importante como poluente atmosférico. É um gás incolor e tem um odor caracteristicamente forte e cáustico. Na presença de água, o amoníaco (alcalino) pode reagir com ácidos, produzindo compostos de amónio, tais como sulfato e nitrato de amónio, os quais dão origem a muitas partículas de formação atmosférica.



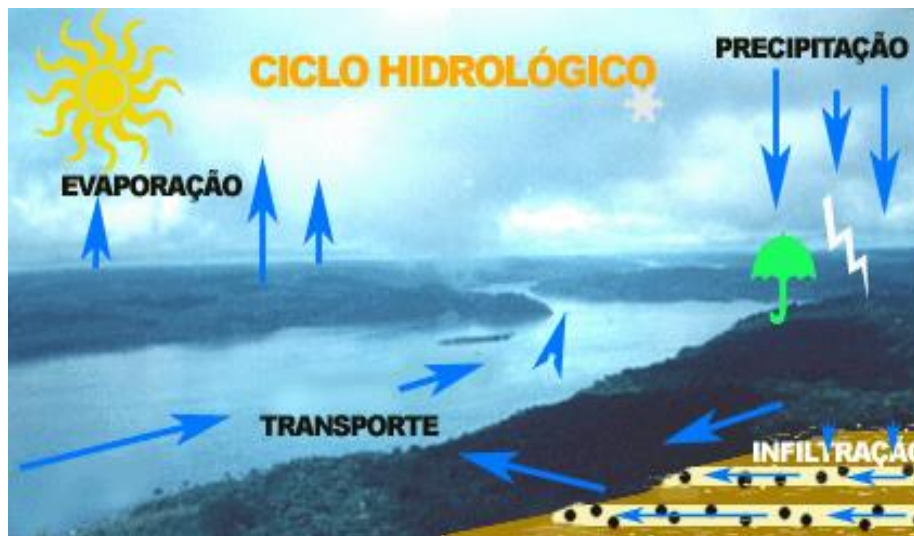
Ciclo do azoto



N_2 constituinte o ar, nutriente NO_x : N_2O , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 e N_2O_5



- Os gases poluentes podem ser transportados na circulação atmosférica a centenas ou milhares de quilómetros antes de reagirem com gotículas de água, originando os compostos que acidificam a precipitação
- Precipitação ácida ↔ pH < 4,5
- Perda de populações de peixes em lagos e rios
- Diminuição da biodiversidade, fitoplâncton não cresce, afecta a cadeia trófica e os animais dela dependentes
- Mobilização nos sedimentos do fundo dos lagos e rios de metais pesados (Fe, Cd, Mn, Al, Mg)
- Alteração das propriedades biológicas e químicas dos solos. Alteração na solubilidade de diversos compostos e na microbiologia do solo



97,5% da água
é salgada e está nos
mares e oceanos



2,493% é doce
mas está na forma de
gelo ou em regiões de
difícil acesso



Apenas **0,007% é doce**
e está em rios, lagos, na
atmosfera e é de fácil acesso
e tratamento

Efeitos da precipitação ácida sobre as águas e os solos

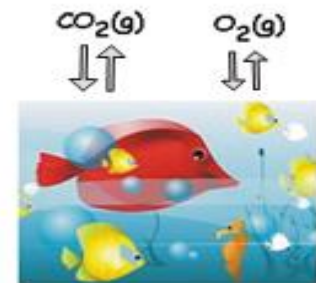
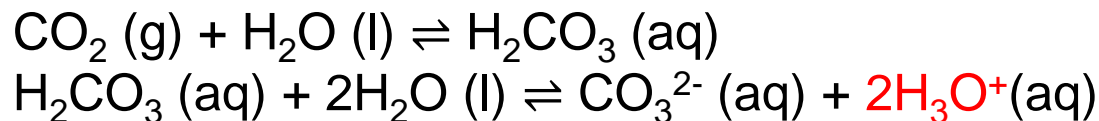
- pH água da chuva 5,2; da água destilada 5,6. (pH < 4,5 precipitação ácida)
- Existe uma forte relação entre valores de pH baixos e a perda de populações de peixes em lagos e rios. Valores iguais ou superiores a 6,0 promovem populações saudáveis enquanto que a pH < 4,5 praticamente nenhum peixe sobrevive
- Elevada acidez na água (pH < 5) inibe o crescimento de fitoplâncton levando a restrições na cadeia trófica que afecta os animais dela dependentes. Consequentemente, à medida que as águas se vão acidificando, a biodiversidade vai diminuindo
- O contributo directo e indirecto da precipitação ácida para a acidificação das águas de rios e lagos é variável, dependendo das características da bacia hidrográfica.
- Outro efeito da redução do pH é a mobilização nos sedimentos do fundo dos lagos e rios de metais pesados como Fe, Cd, Mn, Al e Mg.
- A alteração do pH altera as propriedades biológicas e químicas dos solos, levando a alterações na solubilidade de diversos compostos e a alterações na microbiologia do solo, já que alguns microorganismos são incapazes de sobreviver às alterações resultantes.

Solubilidade de gases em água

- ❖ A água da superfície de um rio, lago ou mar, interage com os gases do ar, ocorrendo a dissolução destes na água. O O_2 dissolvido permite a existência de peixes até determinadas profundidades.
- ❖ O CO_2 dissolve-se mais facilmente na água do que outros gases da atmosfera (N_2 , O_2).

CO_2 : 3,3 g·L ⁻¹ a 0 °C	1,7 g·L ⁻¹ a 20 °C (<i>P</i> atm)
N_2 : 0,029	0,020
O_2 : 0,015	0,009 - H ₂ O doce
O_2 : 0,011	0,007 - H ₂ O salgada

- ❖ O aumento de CO_2 na água do mar, rios e lagos, provoca sérios problemas na vida aquática, como a degradação de corais devido ao aumento de acidez da água.



Gases dissolvidos em águas

- ❖ Atmosfera - maior fonte
- ❖ As trocas água-atmosfera e os processos de transporte controlam as concentrações dos gases dissolvidos
- ❖ Ordem decrescente de abundância dos gases dissolvidos na água do mar: N₂, O₂, CO₂, Ar, Ne e He
- ❖ Gases estão em constante troca na interface água-atmosfera
- ❖ Quando as taxas de trocas são iguais o gás está em equilíbrio; os processos de transporte são reversíveis
$$A(g) \rightleftharpoons A(l), \quad A(g) \text{ e } A(l) = \text{gás no estado gasoso e dissolvido}$$
- ❖ Constante termodinâmica de equilíbrio para a troca de gases é:
$$K_{eq} = [A(l)] / [A(g)]$$

LEI DE HENRY

A concentração de saturação de gases dissolvidos em líquidos é função do tipo de gás e da pressão parcial do gás adjacente ao líquido. A relação entre a pressão parcial do gás na atmosfera envolvente do líquido e a concentração do gás no líquido, é dada pela **Lei de Henry**

$$P_g = K_H \times c_g$$

P_g : Pressão parcial do gás, atm.

K_H : Constante da Lei de Henry.

c_g : Concentração do gás dissolvido.

A conc do gás pode ser dada em fracção molar de equilíbrio X_g , sendo

$$X_g = n^{\circ} \text{ moles de gás } (n_g) / (n^{\circ} \text{ moles de gás } (n_g) + n^{\circ} \text{ moles de água } (n_w))$$

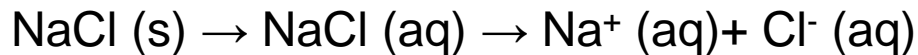
A constante da Lei de Henry é função do tipo, temperatura e constituintes do líquido.

- ❖ A solubilidade de gases, em água, aumenta com o aumento da pressão (pela Lei de Henry) e diminui com o aumento da temperatura
- ❖ Os fluxos de gases na interface oceano-atm ocorrem em função de gradientes de concentração entre o ar e a superfície do oceano e da velocidade de transferência
- ❖ Factores que influenciam a solubilidade: velocidade do vento, temperatura, taxas de difusão e reactividade química
- ❖ O vento aumenta o fluxo de gases, pelo aumento da área superficial na interface oceano-atm causando a injeção de bolhas
- ❖ Derramamento de óleo – formação de um filme que impede o fluxo de O_2 , por exemplo.
- ❖ O_2 normalmente sobressaturado na camada de mistura devido a rápida produção de fitoplâncton.
- ❖ Processos de respiração e desnitrificação podem causar alterações

Salinidade e Clorinidade da água do mar

- ❖ **Salinidade (S)** – uma medida da quantidade de sais dissolvidos (Na, K e Cl, etc) na água e tal como a temperatura tem um efeito importante na densidade da água do mar. Quanto > a salinidade (+ sais dissolvidos), mais densa a água do mar.
- ❖ Águas altamente salinas contêm mais sais entre as moléculas de água e portanto são mais densas que as de baixa salinidade
- ❖ A salinidade expressa-se em partes por mil (ppt or o/oo), e refere-se à massa de sais dissolvidos (em gramas) em 1000 gramas (um quilograma) de água.
- ❖ Em cada quilograma de água do mar estão dissolvidos, cerca de 35 g de sais, em média, (podendo variar entre 32 e 37 g), que lhe conferem a salinidade, S, e dos quais o maioritário é o cloreto de sódio, NaCl.

- ❖ A composição da solução é consequência da maior ou menor abundância em que essas várias substâncias existem e das respectivas solubilidades na água.
- ❖ Na solubilização das substâncias minerais em água, as moléculas dispersam-se e dissociam-se ou ionizam-se nos seus iões, ex:



conferindo à água do mar a força iónica, I , que é semelhante à do soro fisiológico

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 0,71 \text{ M}$$

sendo c a concentração de cada espécie iónica, i , de carga z .

- ❖ Desde os primeiros estudos sobre a composição química da água do mar que se constatou que há águas mais ou menos salgadas, mas a proporção em que os vários solutos estão presentes mantém-se aproximadamente constante

Componente	Composição mol kg ⁻¹
NaCl	0,4186
MgCl ₂	0,0596
Na ₂ SO ₄	0,02856
KCl	0,01
CaCl ₂	0,005
....

- ❖ O factor que controla a salinidade numa dada localização é o balanço entre evaporação/precipitação (> regiões quentes e no verão).
- ❖ O Mar Báltico apresenta os valores de salinidade mais baixa e o Mar Morto os mais elevados, respectivamente abaixo e acima dos valores médios, o que condiciona muitas das outras propriedades do sistema.

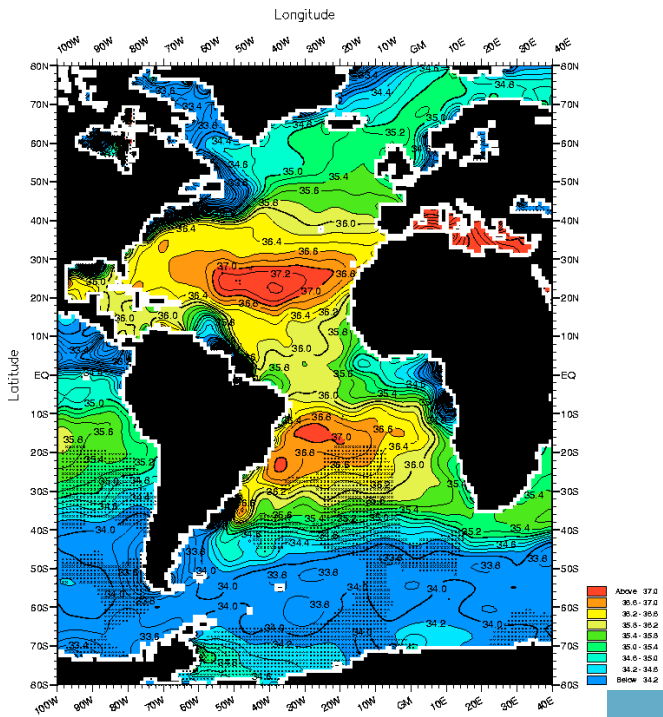
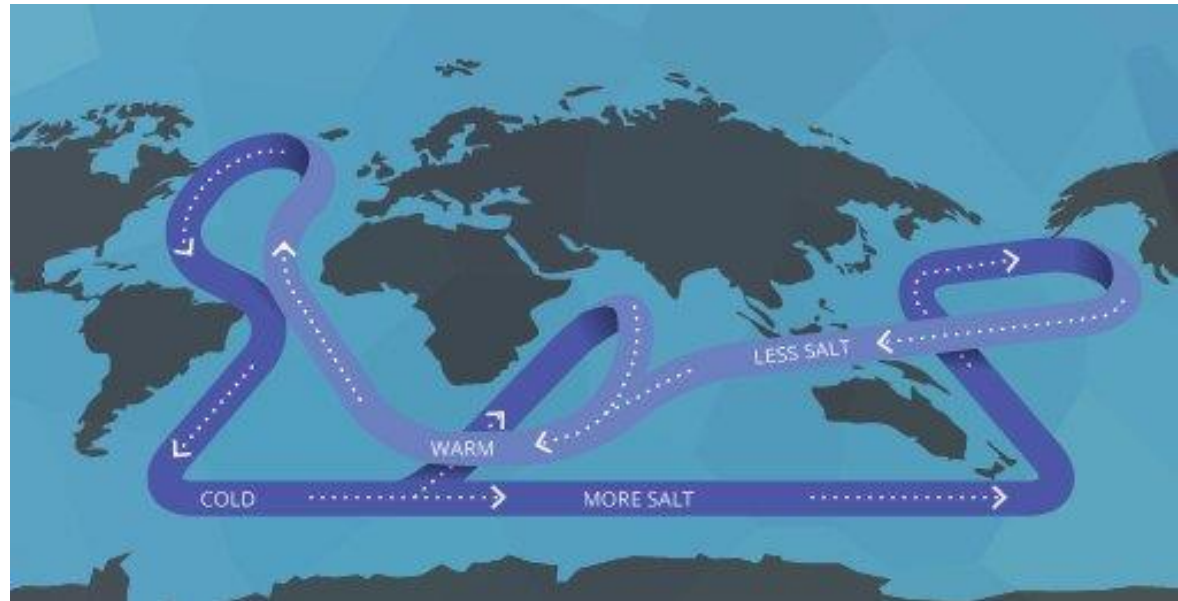


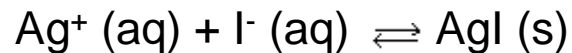
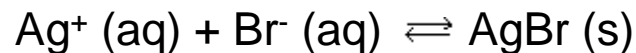
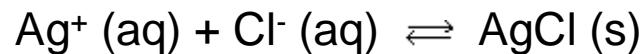
Fig. I2-1. April mean salinity (PSS) at the surface.
 Minimum Value= 0.00 Maximum Value= 42.22 Contour Interval: 0.20

Salinidade afecta a densidade da água, sendo um dos factores que influencia as convecções oceânicas.



❖ Dois métodos recomendados para a determinação da salinidade da água do mar, um método químico e um método físico.

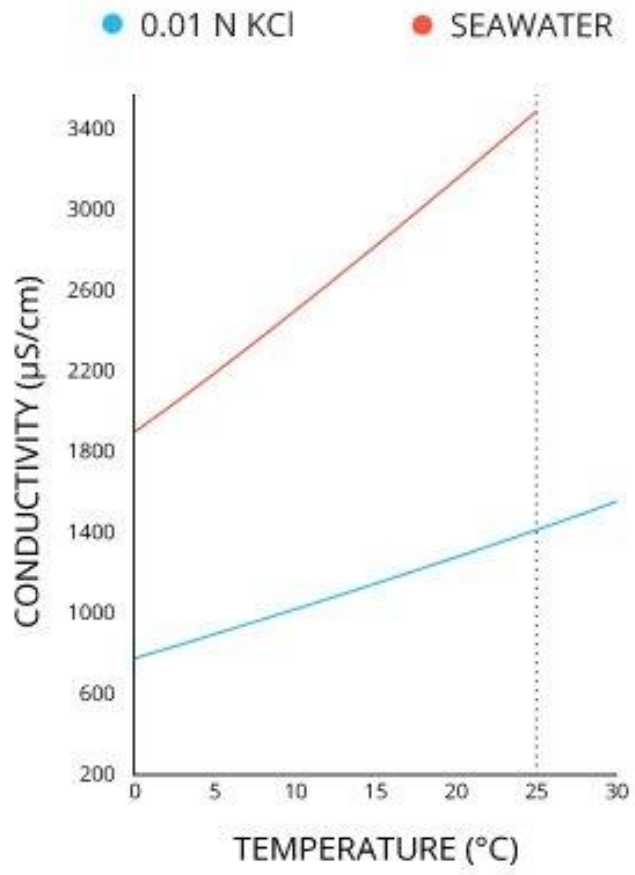
❖ No **método químico**, método de **Knudsen-Mohr**, faz-se a determinação da clorinidade, que se baseia no doseamento volumétrico dos aniões dos halogenetos (Cl^- , Br^- , I^-) que, por adição do titulante, solução padrão de nitrato de prata, AgNO_3 formam com o ião Ag^+ , um precipitado branco de compostos pouco solúveis (AgCl , AgBr , AgI).



Sendo o Cl^- largamente maioritário, considera-se que a massa de precipitado é praticamente toda NaCl , definindo-se a **clorinidade**, ($\text{Cl} \%$), como a massa, em g, de “cloro”, (Cl^-), que se encontra num quilograma, kg, de água do mar.

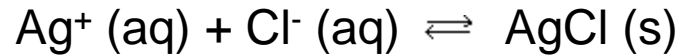
O ponto final da titulação é indicado pelo início da formação de um segundo precipitado corado entre Ag^+ e CrO_4^{2-} , do cromato de potássio adicionado como indicador.

- ❖ A primeira equação empírica (1902) usada para converter valores de clorinidade, (Cl ‰), em valores de salinidade absoluta, $S = 0,03 + 1,805 (Cl)$
- ❖ Em 1969, a UNESCO propôs uma nova relação $S = 1,80655 (Cl)$
- ❖ A uma salinidade de 35 ‰ corresponde uma clorinidade de 19,374 ‰.
- ❖ O **método físico**, consiste na comparação da condutividade eléctrica da água a analisar, com a condutividade de uma água do mar padrão (de condutividade conhecida), medidas em salinómetros.
- ❖ A salinidade, expressa-se em Unidades Práticas de Salinidade, PSU, uma grandeza sem dimensões.
- ❖ A condutividade de uma água do mar de salinidade 35 é de cerca de 60 mS cm⁻¹, dependendo da temperatura.
- ❖ A condutividade de uma água ultrapura, contendo praticamente apenas os iões H⁺ e OH⁻ resultantes da sua auto-ionização é da ordem de 4 x 10⁻² µS cm⁻¹.



Solubilidade e Constante de solubilidade

- ❖ A adição do titulante, solução de AgNO_3 , a uma solução contendo Cl^- forma com o ião Ag^+ , um precipitado branco



O p.e. da titulação é indicado pelo início da formação de um segundo precipitado corado, entre Ag^+ e CrO_4^{2-} , do K_2CrO_4 adicionado como indicador.

- ❖ A constante de equilíbrio, $K_{sp}(\text{AgCl})$, fornece a indicação termodinâmica das condições em que, por adição de AgNO_3 a uma solução contendo Cl^- , a precipitação se inicia, bem como da extensão em que ela ocorre.

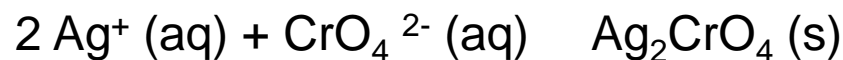
$$K_{sp} (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} \quad (25^\circ\text{C})$$

Se a solução não contém outras fontes de Ag^+ ou Cl^- , eles estão em concentrações iguais

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s_{\text{AgCl}} \rightarrow s_{\text{AgCl}} = K_{sp}(\text{AgCl})^{1/2} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

correspondendo à concentração analítica de AgCl na solução saturada, $[\text{AgCl}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

- ❖ A adição de mais solução de AgNO_3 , provoca diminuição da solubilidade de AgCl , com remoção de Cl^- da solução para o precipitado, pelo princípio de Le Chatelier.
- ❖ A $[\text{Cl}^-]$ em solução vai diminuindo e a de Ag^+ vai aumentando, mantendo-se o produto de solubilidade.
- ❖ Quando $[\text{Ag}^+]$ atinge um valor tal que, para a $[\text{CrO}_4^{2-}]$ existente em solução (indicador), se observa o K_{sp} (Ag_2CrO_4), inicia-se a segunda precipitação



$$K_{sp} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,4 \times 10^{-12} (25^\circ\text{C})$$

Como Ag^+ são comuns aos dois equilíbrios de solubilidade, do AgCl e do Ag_2CrO_4 , a solubilidade s_{AgCl} é medida pela concentração dos iões Cl^- que vêm exclusivamente do AgCl

$$s_{\text{AgCl}} = [\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl})/[\text{Ag}^+]$$

- ❖ A solubilidade Ag_2CrO_4 , por sua vez, é dada pela $[\text{CrO}_4^{2-}]$, cada um proveniente da dissociação de uma molécula de Ag_2CrO_4 ,

$$s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{Ag}^+]^2$$



$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2s)^2 \cdot s$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = (K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4)^{1/3} = (6 \times 10^{-13})^{1/3} = 8,4 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

- ❖ A presença de um precipitado é que garante que se verifica o equilíbrio de solubilidade entre o precipitado e a solução saturada de soluto na solução
- ❖ Se não se observar visualmente a presença de precipitado, não se pode afirmar que a solução está saturada
- ❖ Para que ocorra a formação de um precipitado para além da condição termodinâmica, $K_i = K_{sp}$ há também aspectos de natureza cinética que afectam as condições de precipitação
- ❖ Para que se inicie uma precipitação, a solução tem que estar sobressaturada

Solubilidade de gases dissolvidos em águas

$$K_{eq} = H = [A(aq)] / [A(g)]$$

$$P_A = K_H \times [A(aq)]$$

$$K_H = P_A / [A(aq)]$$

Ex: $O_2(g) = O_2(aq)$

$$K_H = PO_2 / [O_2(aq)]$$

$$K_H = H/RT \text{ sendo } R=0,082057 \text{ (L atm K}^{-1}\text{) e } T \text{ (K)}$$

A 25 °C o valor de H para o oxigénio dissolvido em água é 0,0308.

Aplicando a equação obtém-se:

$$K_H = 0,0308 / (0,082057 \times 298,15) = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$$

O sistema Carbonato em águas naturais

- ❖ O sistema carbonato/hidrogenocarbonato ou (bicarbonato) é o mais importante na química da água porque controla:
 - reacções ácido-base
 - capacidade neutralização da água \equiv equilíbrio ácido-base
 - complexação metais
 - formação de precipitados
- ❖ As espécies que fazem parte deste sistema são CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ , Ca^{2+} e CaCO_3
- ❖ As rochas calcárias são a grande fonte de carbonato das águas naturais que geralmente contêm quantidades significativas de CO_2 dissolvido, apresentando um pH variável
- ❖ O ião carbonato (CO_3^{2-}) é uma base moderadamente forte de um ácido fraco, o ácido carbónico (H_2CO_3)

O sistema Carbonato em águas naturais

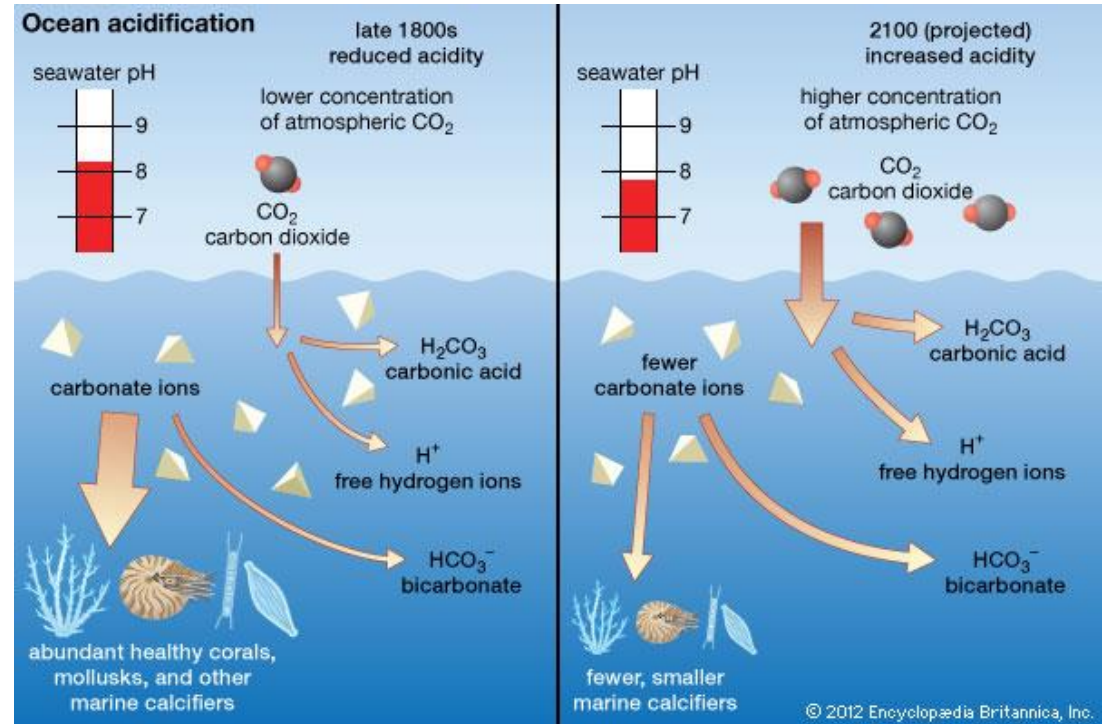
- ❖ Para detectra pequenas variações de CO_2 , é necessário medir as principais variáveis do sistema:

pH

Alcalinidade

$p\text{CO}_2$

DIC

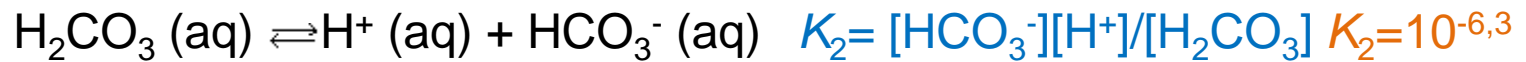


- ❖ Conhecendo duas destas variáveis é possível calcular as concentrações de H_2CO_3 ou CO_3^{2-} que não podem ser medidas directamente.

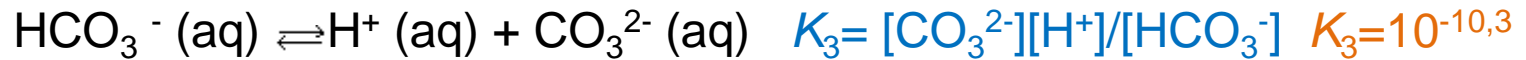
- ❖ O H_2CO_3 resulta da dissolução do CO_2 (g) atmosférico na água e da decomposição da MO na água, ocorrendo o equilíbrio:



- ❖ O H_2CO_3 apresenta equilíbrio em meio aquoso com os iões H^+ e HCO_3^-



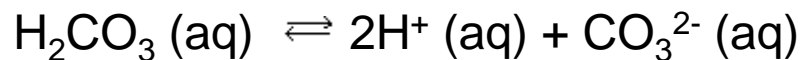
- ❖ O HCO_3^- dissocia-se formando o ião carbonato



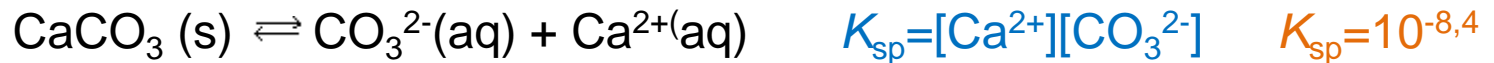
- ❖ A dissociação da água não é desprezável e então há que a considerar :



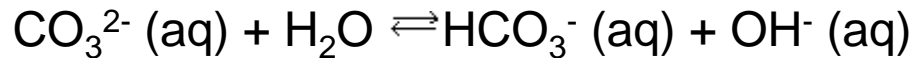
- ❖ O H_2CO_3 pode dissociar-se directamente em H^+ e CO_3^{2-}



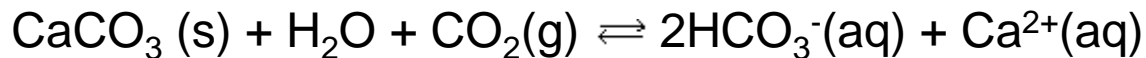
- ❖ A equação química que representa a solubilidade do carbonato de cálcio



- ❖ O ião CO_3^{2-} actua como base produzindo iões HCO_3^- e OH^-



- ❖ O carbonato de cálcio reage com o CO_2 para formar hidrogenocarbonato



$$[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / P_{\text{CO}_2} = K_1 K_2 K_3 K_{\text{sp}} = 10^{-5,9}$$

- ❖ O balanço de cargas tem que cumprir a electroneutralidade :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

- ❖ Por efeito do ião comum a solubilidade diminui



Aumentando a concentração do HCO_3^- , consome-se mais e pelo princípio de Le Chatelier o equilíbrio é deslocado para a esquerda, aumentando a concentração do carbonato que precipita, diminuindo a solubilidade.

- ❖ Em águas carbonatadas, o pH é orientado/dependente pela relação entre o CO_2 e o carbonato, na verdade pela relação entre os iões H^+ e os iões OH^- .

Alcalinidade

- ❖ Capacidade natural da água de neutralizar os ácidos, através dos iões carbonato e hidrogenocarbonato

conceito está directamente associado às formas nas quais o CO_2 se encontra dissolvido em água

é a forma de expressar a quantidade de iões hidrogenocarbonato (bicarbonato) presentes numa água, portanto, a capacidade de resistir às variações de pH (capacidade tampão) não devendo ser confundida com basicidade (pH);

- ❖ Valores típicos de hidrogenocarbonato
 - água chuva 10 mg/L
 - água superficial < 200 mg/L
 - água subterrânea 1000 mg/L

Dureza da Água

- ❖ Propriedade que caracteriza a presença de metais alcalinos terrosos e resulta da dissolução de minerais do solo e das rochas
- ❖ Representa a concentração total de sais de cálcio, Ca^{2+} e de magnésio Mg^{2+} , expressa como carbonato de cálcio CaCO_3 (mgL^{-1})
- ❖ Quando a concentração desses sais é alta diz-se que a água é dura e quando é baixa que é mole;
 - água mole: até 50 mgL^{-1}
 - água moderadamente dura: 50 a 150 mgL^{-1}
 - água dura: 150 a 300 mgL^{-1}
 - água muito dura: acima de 300 mgL^{-1}
- ❖ A maior parte do Ca^{2+} é incorporado nas águas naturais através de CaCO_3 ou $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita)

- ❖ Em áreas que contêm pouco ou nenhum ião CO_3^{2-} as águas possuem pH muito próximo de neutro
- ❖ Níveis elevados desses sais podem
 - alterar o sabor da água
 - levar ao aumento de consumo de sabão ou detergente
 - promover a deposição de calcário nas canalizações, máquinas de lavar, ferros de engomar,
 - etc.
- ❖ A potabilidade da água depende da dureza e os valores variam muito, em Lisboa entre 40 -170 mg L^{-1} , com valor médio de 80 mg L^{-1} . Pode chegar a 500 mg L^{-1} nalgumas localidades.
- ❖ A **dureza total** da água refere-se à concentração total de iões presentes na água.
- ❖ A **dureza temporária**, também denominada por dureza devida aos carbonatos, refere-se à quantidade de iões que podem ser precipitados, como CaCO_3 e MgCO_3 , após fervura da água, sendo estes compostos insolúveis.

- ❖ A **dureza permanente** refere-se à quantidade de magnésio e cálcio que permanecem na solução após a remoção da dureza temporária e está associada a aniões sulfato, cloreto e nitrato.
- ❖ Um método muito comum para a determinação experimental da dureza da água é o da titulação complexométrica com EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) usando como indicador o Negro de Eriocrómio T ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$).

Bibliografia

- “Environmental Chemistry”, Colin Baird and Michael Cann, 3rd Ed., W.H. Freeman and Company, N.Y., 2005.
- “Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters”, Werner Stumm, James J. Morgan, 3rd Ed, Jonh Wiley & Sons, Inc, New York, 1996.
- Natural e antropogénico, M.F. Camões, 2010.
<http://webpages.fc.ul.pt/~mfcamoes/NATURAL%20E%20ANTROPOG%C3%89NICO%202010.pdf>
- “Introduction to Marine Biogeochemistry”, S . M. Libes, 2nd. Ed. Elsevier Academic Press, 2009.
- “Surface Water Quality Modeling”, S. C. Chapra, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, N.Y., 1997.