



1 — INTRODUÇÃO

Para esclarecer certos aspectos de dois trabalhos recentemente terminados (1, 2), tínhamos necessidade de conhecer, com bastante precisão, a concentração de CO_2 total de soluções aquosas, naturais ou sintéticas, contendo, além doutros iões, bicarbonato e carbonato ou ácido carbónico (CO_2 livre). Isto obrigou-nos a estudo prévio minucioso das condições de execução das duas operações que geralmente constituem essa dosagem: fixação (junto da nascente, quando se trata de águas mineiras) de CO_2 total dissolvido, sob a forma de precipitado de BaCO_3 e dosagem de CO_2 neste precipitado, utilizando o método, por «perda de peso», da fusão com bórax (Schaffgotsch). Qualquer dos métodos é sobejamente conhecido, mas temos motivos para julgar que a técnica respectiva tem de ser cuidadosamente regulada para se obterem resultados bastante precisos.

Ordinariamente não praticamos o método de Schaffgotsch, mas sim o da deslocação de H_2CO_3 com HCl e fixação de CO_2 em absorvente adequado. Como a operação é, porém, um pouco trabalhosa, ao contrário do que sucede com o método da fusão com bórax, de execução rápida e muito simples, desejámos estudar as condições em que os seus resultados eram comparáveis em precisão e fidelidade aos do método por deslocação.

Em qualquer das operações 1) e 2) se fizeram numerosos ensaios com soluções sintéticas.

Nesta nota, porém, queremos apenas enunciar os resultados mais importantes que informam as recomendações que se seguem e a técnica analítica apresentada no fim.

2 — COLHEITA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

2.1 — A preparação das vasilhas para a colheita contendo o reagente fixador de CO_2 exige os maiores cuidados. Em primeiro lugar, o reagente ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) deve ser preparado com antecedência de alguns dias e, de preferência, guardado em frascos de plástico.

Os balões para a colheita serão cuidadosamente desgordurados, tratados com HCl diluído e depois com água destilada isenta de CO_2 e secos. No momento de deitar o reagente para os balões de colheita, usar-se-á

DOSEAMENTO DE CO_2 TOTAL NAS ÁGUAS, POR PRECIPITAÇÃO COM $\text{BaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX (MÉTODO DE SCHAFFGOTSCH)

A. HERCULANO DE CARVALHO

Laboratório do Instituto de Hidrologia de Lisboa
e do Centro de Química (I. S. T.) da C. E. E. N. — I. A. C.

Com o fim de seleccionar um método expedito mas suficientemente preciso de determinação de CO_2 total ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) dissolvido nas águas naturais, examinou-se com bastante pormenor o antigo método, praticamente caído em desuso, de Schaffgotsch. Descrevem-se as condições em que o método, que é de execução bastante fácil, deve aplicar-se com vista a obter resultados precisos.

um filtro de poros apertados, em funis que permitam filtração rápida, tratando-se também previamente com HCl diluído o conjunto de filtração. Quando se tenha em cada balão o volume adequado de reagente, tapa-se bem, agita-se um pouco e deixa-se em repouso dois dias.

Após este, se o líquido apresentar quaisquer indícios de turvação, torna-se a filtrar com os mesmos cuidados.

Em resumo, ao colher a água na nascente, a solução de reagente deve apresentar-se *perfeitamente límpida*, isto 24 a 48 horas após a sua introdução no recipiente de colheita.

2.2 — Na nascente, destapar-se-á cada balão apenas o tempo indispensável. O volume de água colhido deve encher o balão até 2 a 3 cm baixo da rolha.

2.3 — No laboratório deve aguardar-se o mínimo de uma semana para realizar a separação da fase sólida. Esta filtração seguirá as regras que foram indicadas a propósito do reagente.

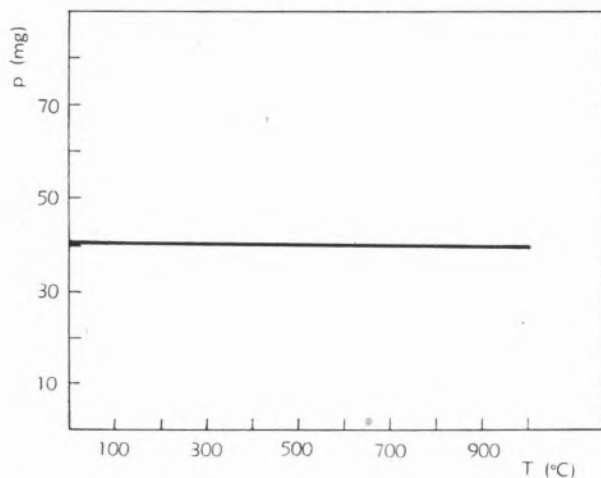


Fig. 1 — Curva termogravimétrica do precipitado, previamente seco a 105°, obtido com o reagente $\text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- + \text{NH}_3$ numa solução artificial contendo: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- e SiF_6^{2-} .
Peso da amostra: 40,5 mg

Se o balão tiver sido bem desengordurado, a lavagem (com água isenta de CO_2) arrastará para o filtro todo o precipitado. No filtro bastam três lavagens com água isenta de CO_2 .

2.4 — As experiências feitas com soluções sintéticas contendo CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- , SiO_2 , F^- , SiF_6^{2-} e SO_4^{2-} mostraram-nos que: as três primeiras substâncias e o sulfato se encontram integralmente na fase sólida; HSiO_3^- (e SiO_2) só parcialmente precipitam; por exemplo, em três ensaios com soluções contendo 89 mg de SiO_2 total, obtiveram-se na fase sólida 76,6,

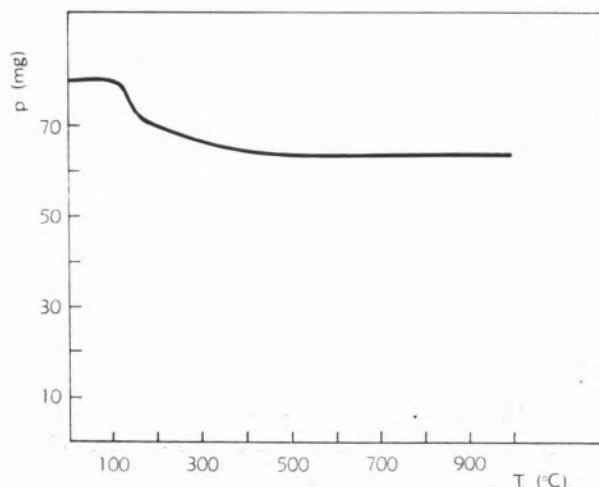


Fig. 2 — Curva termogravimétrica do bórax «astum» (Merck)

Peso inicial — 80,2 mg

Perda de peso — 17,2 mg

78,5 e 72,4 mg de SiO_2 , respectivamente; quanto a F^- e SiF_6^{2-} , há apenas arrastamento, para o precipitado, de pequenas quantidades⁽¹⁾.

2.5 — A textura do precipitado, na ausência de F^- , é desfavorável à filtração. A adição *prévia* desse anião melhora nitidamente este aspecto.

Julgamos ser a primeira vez que se menciona este facto.

2.6 — Para fixar as condições óptimas de calcinação (do precipitado, do bórax e do conjunto precipitado + bórax) fizemos diversos ensaios termogravimétricos (balança Stanton). Os respectivos registos gráficos mostram-se nas figs. 1 a 3, cujo comentário é implicitamente feito na «receita» a seguir.

(1) É conhecida a circunstância de BaF_2 , cujo produto de solubilidade a 26° é $1,73 \cdot 10^{-6}$, ser solúvel em excesso de amónia.

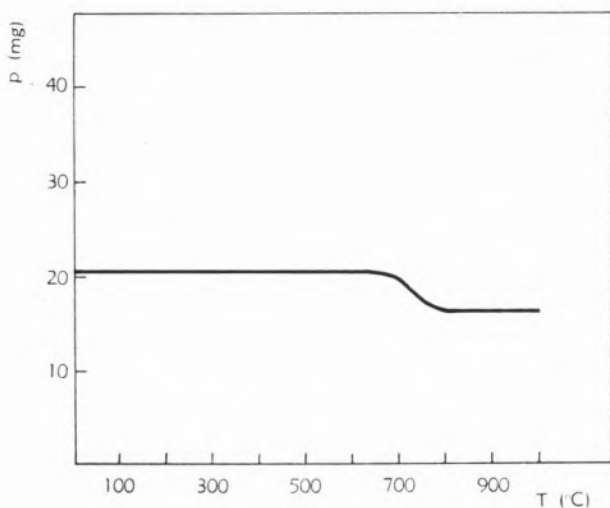


Fig. 3 — Curva termogravimétrica da mistura de bórax (calcinado a 850°) com BaCO₃ seco (método de Schaffgotsch)

3 — TÉCNICA ANALÍTICA

3.1 — MATERIAL

Balões de Erlenmeyer de 300 a 500 ml de capacidade, munidos de rolha de borracha que vede perfeitamente. Depois de bem desgordurados com vapores nitrosos (junção de álcool absoluto até recobrir o fundo e duas a três gotas de HNO₃, $\delta = 1,40$, permanecendo abertos, debaixo da chaminé, durante 30 minutos) lavam-se com água destilada e deixam-se secar. Para cada caso usam-se, pelo menos, dois balões.

Filtros de poros apertados.

Dois cadinhos de platina, com tampa, de 40 ou 50 ml.

Balança sensível a $\pm 0,2$ mg.

3.2 — REAGENTES

a) *Solução fixadora*: dissolver 50 mg de NaF e 50 g de BaCl₂·2H₂O em 400 ml de água recentemente fervida. Juntar 100 ml de amônia (22-25 % de NH₃), deixar repousar ao abrigo do ar durante alguns dias, filtrar para frascos de plástico e conservá-los bem vedados. Para a preparação dos balões de colheita, filtrar 50 a 60 ml desta solução com os cuidados indicados em 2.1.

b) Bórax «ustum», p. a.

c) Água isenta de CO₂: ferver cerca de 5 l de água desionizada, em balão, durante 30 a 40 minutos. Deixar arrefecer, tendo o balão tapado com rolha munida de um tubo que não mergulhe no líquido e que pela outra extremidade esteja ligado a uma «torre dissecante» contendo cal sodada recente. Uma vez a água arrefecida à temperatura do ambiente, tapar o balão com rolha que vede bem, munida de dois tubos (fig. 4), de forma a evitar a contaminação com CO₂ da atmosfera.

3.3 — PRÁTICA DO DOSEAMENTO

A preparação dos balões, a adição a estes do reagente a) e a colheita fazem-se tendo em vista as recomendações enunciadas anteriormente em 2.1 e 2.2.

Os balões com o reagente são tarados inicialmente

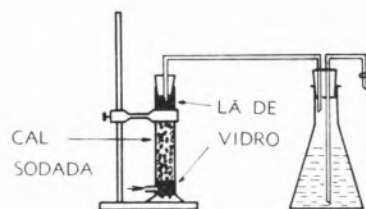


Fig. 4 — Dispositivo para preparação de água isenta de CO₂

e após a colheita, para conhecer, a $\pm 0,1$ g, a quantidade de água recolhida. Nos casos correntes das águas, para efeito da conversão do peso em volume, considera-se sem erro sensível a densidade igual a 1.

Uma vez obtido no filtro e devidamente lavado, o precipitado (vd. 2.3) passa-se, dentro do filtro, para um cadinho tarado de platina, seca-se na estufa, carboniza-se e incinera-se o papel a temperatura baixa com o cadinho destapado e depois em forno, a 800°, durante 30 minutos. Deixa-se arrefecer em exsicador e tara-se, obtendo assim o peso total (P) do precipitado; simultaneamente, em outro cadinho de platina, calcinam-se, à mesma temperatura e durante o mesmo tempo, cerca de 2 g de bórax «ustum», deixando arrefecer e permanecer num exsicador.

O precipitado que foi calcinado é cuidadosamente homogeneizado com pequena espátula de platina.

Passa-se então uma parte alíquota ou todo o que puder tirar-se do cadinho ⁽¹⁾ para o segundo cadinho contendo o bórax calcinado, que nesse momento se tirou do exsicador e se tarou. Tara-se novamente (p_2), fixando assim exactamente o peso do precipitado que vai submeter-se ao ensaio (p) ⁽²⁾.

Aquece-se, a princípio com precaução, e calcina-se depois na mufla a 800-850° durante 30 minutos. Mete-se no exsicador e tara-se novamente (p_1), obtendo-se assim a perda de peso ($p' = p_2 - p_1$) correspondente a CO_2 . Se for v o volume, em mililitros, da água colhida para o ensaio, teremos:

$$\text{CO}_2 \text{ total} = p' \frac{P}{p} \times \frac{1000}{v} \text{ g/l}$$

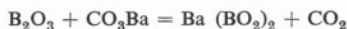
ou

$$C_t = 22,7 \times \frac{p' P}{p v} \text{ mmol/l}$$

Obs. — Como se diz em 3.1, é de aconselhar a colheita em duplicado ou mesmo, prevendo a inutilização de uma das amostras, em triplicado.

⁽¹⁾ Deverá usar-se 0,1 a 0,4 g de precipitado.

⁽²⁾ A reacção em que se baseia o método de Schaffgotsch é:



EMPREGO DA UNIDADE «LITRO»

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. Herculano de, *Rev. Estudos Gerais Universitários de Moçambique*, II, S. I (1966).
(Distribution, dans l'analyse des eaux, de CO_2 total)
2. Idem — A publicar

SUMMARY

In order to choose a rapid but sufficiently accurate method for determining CO_2 total ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) dissolved in natural water, Schaffgotsch's old method, now practically abandoned, was studied in detail. The conditions under which this easy method is to be applied so as to obtain accurate results are described.

A XII Conferência Geral de Pesos e Medidas, considerando a Resolução 13 adoptada pela Comissão Internacional de Pesos e Medidas na sessão de 1961 :

- 1.º — Revogou a definição do litro dada em 1901 pela Terceira Conferência Geral de Pesos e Medidas ;
- 2.º — declarou que o litro pode utilizar-se como nome especial dado ao decímetro cúbico, sub-múltiplo da unidade de volume do Sistema Internacional ;
- 3.º — recomendou que o litro não seja utilizado para exprimir resultados e medidas de volume de alta precisão.