

Componente de Química

2.4 Mineralização e desmineralização da água

A água é o solvente de grande número de substâncias, sólidas, como os sais, líquidas, como o etanol e outros líquidos polares e gasosas, como o amoníaco, o oxigénio ou o dióxido de carbono.

A solubilidade de uma substância em água depende do tipo de unidades estruturais dessa substância, o que condiciona a **interacção soluto – solvente**. Não existem solventes universais e é usual afirmar a **regra de ouro da solubilidade: semelhante dissolve semelhante**.

Assim, substâncias iónicas e covalentes polares dissolvem-se bem em água e substâncias covalentes apolares dissolvem-se mal em água.

Mineralização e salinidade

Ao atravessar solos de diversos tipos, ou em contacto com eles, a água vai dissolver alguns dos seus constituintes, primariamente sais, mas também alguns compostos moleculares, como a sílica, SiO_2 , processo que se designa por **mineralização**, o que explica por que é que as características de uma água dependem do local onde nasce e do tipo de solos que atravessa, conforme já referimos, e verificámos, anteriormente.

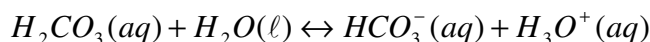
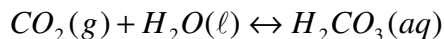
As espécies químicas mais comuns em águas doces naturais, para consumo humano, e respectivas concentrações médias, estão abaixo indicadas no quadro 1.

Espécies iónicas	Concentração (mol dm ⁻³)
HCO_3^-	$9,5 \times 10^{-4}$
Ca^{2+}	$4,0 \times 10^{-4}$
Mg^{2+}	$1,5 \times 10^{-4}$
Na^+	$3,0 \times 10^{-4}$
Cl^-	$2,5 \times 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$1,0 \times 10^{-4}$

Quadro 1 – Espécies iónicas, e respectiva concentração, mais comuns em águas doces naturais para consumo humano

A **mineralização** pode ser expressa através do quociente da massa de material inorgânico existente por litro de água, i.e., em $mg L^{-1}$, ou *ppm*.

A **mineralização** é em parte devida à dissolução do dióxido de carbono da atmosfera, o que leva, como já vimos anteriormente, a um elevado teor em hidrogenocarbonato



e à acidificação das águas, potenciando a dissolução de outras espécies.

A **mineralização** da água pode ser determinada através da sua **condutividade**, uma vez que existe uma relação entre a concentração de iões dissolvidos na água e a resistência que oferece á passagem de corrente eléctrica. Uma condutividade anormalmente elevada pode ser sinónimo de poluição de origem inorgânica.

A água do mar apresenta uma condutividade mais elevada que a água doce, o que leva à conclusão que a taxa de espécies iónicas presentes na água do mar é maior, pois mais de 99% das substâncias dissolvidas na água do mar são sais. O quadro 2, abaixo, apresenta as espécies iónicas presentes na água do mar, e a respectiva concentração em massa.

Espécies iónicas	% (m/m _{sais})	g/kg de água
Cl^-	55,0	19,00
Na^+	30,6	10,00
SO_4^{2-}	7,7	2,50
Mg^{2+}	3,7	1,30
Ca^{2+}	1,2	0,40
K^+	1,1	0,40
HCO_3^-	0,4	0,10
Br^-	0,2	0,07
<i>outros</i>	0,1	0,04

Quadro 2 – Espécies iónicas, e respectiva concentração, na água do mar

O quociente entre a massa de sais dissolvidos, expressa em g, por cada kg dessa água toma a designação de **salinidade** da água, a qual em mares e oceanos apresenta valores entre 7 a 43 g/kg.

A **salinidade** varia entre os vários mares e oceanos mas as proporções relativas dos seus constituintes, ou seja, a % (m/m_{sais}) indicada no quadro 2, mantém-se constante, o que possibilita exprimir a **salinidade** da água a partir do teor em cloretos.

Assim:

$$\text{salinidade (g / kg)} = 1,0806 \times \text{teor em cloretos (g / kg)}$$

É de realçar que a **elevada salinidade** da água do mar resulta do arrastamento de muitos sais solúveis para os oceanos através dos rios e também das emissões feitas por vulcões submarinos.

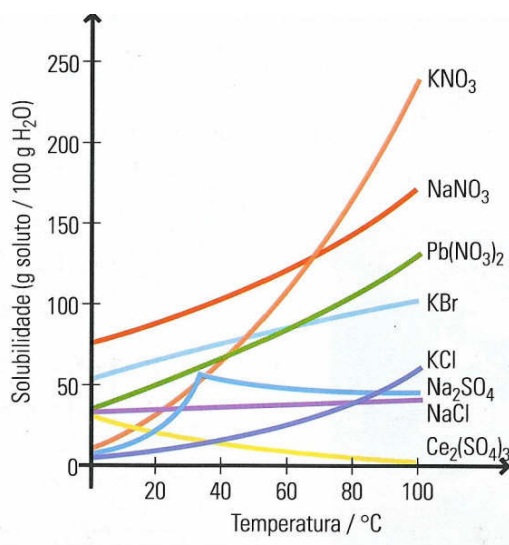
Solução saturada, não saturada e solubilidade

Por adição sucessiva de soluto a um dado volume de solvente chega-se a dada altura á situação de não se conseguir dissolver mais soluto e à solução assim obtida chamamos **solução saturada**.

A **solubilidade** de uma substância diz respeito à porção máxima de substância que é possível dissolver num determinado volume de solvente.

A **solubilidade em água** é normalmente indicada pela **massa de substância que se pode dissolver, expressa em g, por cada 100 g de água**, podendo também ser expressa pelo quociente entre a quantidade máxima de soluto que se pode ter em cada dm³ de solução, a uma dada temperatura (**concentração da solução saturada**).

A **solubilidade** dos sais **geralmente aumenta com o aumento da temperatura**, se bem que esse aumento varie de sal para sal, como mostra a figura seguinte.



Todos os sais são compostos iónicos mas isso não quer dizer que se dissolvam todos bem na água (dissociação seguida de solvatação).

O cloreto de sódio é um sal muito solúvel em água mas o cloreto de prata não o é.

A solubilidade dos sais varia com a temperatura. Assim:

- quando a dissolução é um fenómeno endotérmico, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura;
- quando a dissolução é um fenómeno exotérmico, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

Nota: o estado de divisão do soluto e a agitação da solução não fazem aumentar a solubilidade; só fazem com que o soluto se dissolva mais depressa no solvente.

O quadro 3, abaixo, apresenta sais e hidróxidos diferentemente solúveis em água.

Solúveis em água	Exceções importantes (muito pouco solúveis)
Todos os sais de Na^+ , K^+ e NH_4^+ Todos os nitratos e percloratos Todos os acetatos Todos os sulfatos Todos os cloretos, brometos e iodetos	$AgCH_3COO$ $BaSO_4$, $SrSO_4$, $HgSO_4$ e $PbSO_4$ AgX , Hg_2X_2 e PbX_2 ($X = Cl^-, Br^-, I^-$)
Solubilidade moderada	
$CaSO_4$, Ag_2SO_4 e $Ca(OH)_2$	Só precipitam em soluções muito concentradas.
Pouco solúveis em água	Exceções mais importantes (solúveis)
Todos os carbonatos e fosfatos Todos os hidróxidos Todos os sulfuretos	Do grupo 1 e de NH_4^+ Do grupo 1 e Ba^{2+} e Sr^{2+} Dos grupos 1 e 2

Quadro 3 – Solubilidade de sais e hidróxidos

Nota: os sais pouco solúveis, ou muito pouco solúveis, são vulgarmente designados por insolúveis, mas na realidade têm sempre um certo grau de solubilidade.

Consequências da diferente solubilidade dos sais em água

- Como os nitratos são muito solúveis em água tal facto implica que a actividade agrícola seja a maior causa de poluição das águas naturais, pois são utilizados como adubos. Utilizados em excesso, o que não é aproveitado pelas culturas infiltra-se nos solos, por dissolução nas águas de rega ou da chuva, e escorrem para os rios, lagos e/ou aquíferos subterrâneos. A contaminação das águas subterrâneas causa a contaminação de todas as captações que lhe estão associadas.
- Como a salinidade da água do mar resulta de uma mistura de iões, por evaporação da água, vamos obter uma cristalização de sais, por ordem crescente de solubilidade, ou seja, começam por cristalizar os menos solúveis e só depois os mais solúveis.

Solubilidade de gases em água

A pressão não influencia a solubilidade dos sais mas influencia a solubilidade dos gases.

Esta solubilidade é também influenciada pela temperatura.

O quadro 4, abaixo, mostra a variação da solubilidade do dióxido de carbono e do oxigénio com o aumento da pressão e da temperatura.

P (atm)	Solubilidade do CO ₂ (g/100 g H ₂ O)	Solubilidade do O ₂ (g/100 g H ₂ O)	θ (°C)	Solubilidade do CO ₂ (g/100 g H ₂ O)	Solubilidade do O ₂ (g/100 g H ₂ O)
0	0,0	0,00	0	0,338	0,0070
10	1,6	0,15	10	0,235	0,0055
20	3,2	0,30	20	0,173	0,0045
30	4,8	0,45	30	0,131	0,0038
40	6,4	0,60	40	0,105	0,0034
50	8,0	0,75	50	0,086	0,0030

Quadro 4 – Solubilidade do CO₂ e do O₂ na água, a diferente pressão e a diferente temperatura

Aplicação

1. Traça os gráficos da solubilidade em função da pressão e da temperatura, i.e.,
 $S = f(P)$ e $S = f(\theta)$.
2. Explica o que podes concluir.

Equilíbrio em soluções saturadas de sais pouco solúveis: constante de produto de solubilidade ou produto de solubilidade

Se se proceder à dissolução de carbonato de cálcio em pó, $CaCO_3$, num certo volume de água nota-se que apenas uma pequena massa deste sal se dissolve, ficando a solução rapidamente saturada, constatado através da deposição de sólido no fundo do recipiente utilizado. A temperaturas diferentes a solubilidade varia mas não deixa de se verificar a saturação da solução para uma massa (e conseqüentemente uma quantidade) muito pequena de sal dissolvido.

A massa de sal que se dissolve dissocia-se completamente tal que:



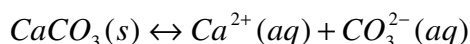
Na solução saturada existe a quantidade máxima possível de iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} , à temperatura da experiência.

No entanto, através da **adição de carbonato de cálcio radioactivo** constata-se que, passado algum tempo, a dita **solução apresenta-se também radioactiva**.

O que aconteceu então?

A conclusão a retirar é que existiu uma passagem de sólido para a solução. Então mas esta já não tinha a quantidade máxima de iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} à temperatura da experiência? Tinha, o que quer dizer que parte dos iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} se juntaram para formar sólido, o qual precipitou.

Logo, tem de existir uma situação de equilíbrio entre o $CaCO_3$ sólido e os iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} em solução aquosa, à temperatura da experiência, tal que:



Este **equilíbrio de solubilidade** é um equilíbrio heterogéneo, dado que tem componentes em diferentes estados físicos, i.e., em fases distintas.

A **constante de equilíbrio** será:

$$K_c = \frac{[Ca^{2+}]_e \cdot [CO_3^{2-}]_e}{[CaCO_3]_e}$$

Mas a **natureza do equilíbrio**, deste ou doutro qualquer, é **dinâmica**, i.e., ocorre uma **troca constante de iões entre a rede cristalina do sólido em contacto com a sua solução saturada**, o que leva a que **o número de iões que transitam para a solução é igual ao número de iões que se organizam na rede cristalina do sal**. Logo, a

concentração do sal sólido na solução saturada é constante e o produto de uma constante por outra constante é. Assim:

$$K_S = [Ca^{2+}]_e \cdot [CO_3^{2-}]_e$$

sendo K_S a **constante de produto de solubilidade** ou simplesmente **produto de solubilidade**.

O quadro 5 apresenta valores de alguns produtos de solubilidade para alguns sais e hidróxidos a 25°C.

sal	K_S	sal	K_S	sal	K_S
<i>AgBr</i>	$7,7 \times 10^{-13}$	<i>Al(OH)₃</i>	$2,0 \times 10^{-32}$	<i>CdCO₃</i>	$2,5 \times 10^{-14}$
<i>Ag₂CO₃</i>	$8,2 \times 10^{-12}$	<i>AlPO₄</i>	$3,9 \times 10^{-11}$	<i>CdS</i>	$1,0 \times 10^{-28}$
<i>AgCl</i>	$1,82 \times 10^{-10}$	<i>BaCO₃</i>	$4,9 \times 10^{-9}$	<i>CaCO₃</i>	$4,8 \times 10^{-9}$
<i>Ag₂CrO₄</i>	$1,1 \times 10^{-12}$	<i>BaCrO₄</i>	$1,2 \times 10^{-10}$	<i>CaF₂</i>	$4,9 \times 10^{-11}$
<i>AgI</i>	$8,3 \times 10^{-17}$	<i>Ba(IO₃)₂</i>	$1,6 \times 10^{-9}$	<i>Cu(OH)₂</i>	$1,6 \times 10^{-19}$
<i>Ag₂C₂O₄</i>	$1,1 \times 10^{-11}$	<i>BaMnO₄</i>	$2,5 \times 10^{-10}$	<i>CuS</i>	$8,5 \times 10^{-45}$
<i>Ag₂S</i>	$1,6 \times 10^{-49}$	<i>BaC₂O₄</i>	$2,3 \times 10^{-8}$	<i>Zn(OH)₂</i>	$2,0 \times 10^{-14}$
<i>AgSCN</i>	$1,1 \times 10^{-10}$	<i>BaF₂</i>	$1,0 \times 10^{-6}$	<i>ZnS</i>	$4,5 \times 10^{-24}$

Quadro 5 – Valores do produto de solubilidade para alguns sais e hidróxidos a 25 °C

A presença de iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} em solução aquosa **pode também resultar** da dissolução de outros sais que contenham os mesmos iões e não da dissolução de mais $CaCO_3$.

Mas uma coisa é certa. Sempre que o produto $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ for **superior** ao valor de K_S **vai ocorrer precipitação**, i.e., formação de sólido no seio da solução.

Se definirmos o produto iónico $Q = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ teremos:

- $Q < K_S$, ou seja, $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] < 4,8 \times 10^{-9}$, solução não – saturada
- $Q = K_S$, ou seja, $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4,8 \times 10^{-9}$, solução saturada
- $Q > K_S$, ou seja, $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] > 4,8 \times 10^{-9}$, solução sobressaturada

Relação entre S e K_S

No equilíbrio que temos vindo a analisar, $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$:

$c / mol\ dm^{-3}$	$CaCO_3(s)$	$Ca^{2+}(aq)$	$CO_3^{2-}(aq)$
c_i	-----	0	0
c_{eq}	-----	S	S

Então, como $K_S = [Ca^{2+}]_e \cdot [CO_3^{2-}]_e$, temos $K_S = S^2$ e $S = \sqrt{4,8 \times 10^{-9}}$, i.e., $S = 6,9 \times 10^{-5} mol\ dm^{-3}$.

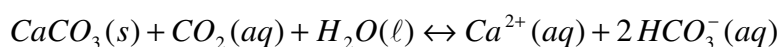
O que concluímos daqui?

Concluimos que a concentração em iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} em águas naturais é de $6,9 \times 10^{-5} mol\ dm^{-3}$, apesar de se encontrarem valores mais baixos uma vez que o ião CO_3^{2-} tende a hidrolisar-se, i.e., reage com a água, de acordo com a equação $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(\ell) \leftrightarrow HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$.

Mas como é que podemos explicar valores muito mais elevados para a concentração em iões Ca^{2+} em águas naturais?

Temos de estudar esta situação à luz da **variação da solubilidade de sais devido à presença de outras espécies**.

A presença de CO_2 dissolvido na água a partir da atmosfera potencia a dissolução do $CaCO_3$, tal que:



É que as concentrações em Ca^{2+} e CO_3^{2-} presentes nas águas naturais seriam reduzidas se só resultassem da dissolução do $CaCO_3$.

Este fenómeno ocorre nas águas naturais em contacto com solos calcários explicativo do facto destas águas apresentarem um pH superior àquele que seria de esperar apenas através da dissolução do CO_2 , traduzido pela reacção $CO_3^{2-}(aq) + H_2CO_3(aq) \rightarrow 2HCO_3^-(aq)$ ($CO_2(g) + H_2O(\ell) \leftrightarrow H_2CO_3(aq)$).

Como o $CaCO_3$ abunda na crosta terrestre, as águas de origem subterrânea contêm concentrações apreciáveis em Ca^{2+} e CO_3^{2-} , e consequentemente HCO_3^- .

A presença de ácidos aumenta a solubilidade dos carbonatos em água. Consequentemente existe um aumento de solubilidade do $CaCO_3$ devido à dissolução de CO_2 na água. Todavia, o $CaCO_3$ não deixa de ser um sal pouco solúvel à pressão normal e temperatura ambiente e é por isso que alguns seres vivos o utilizam para fabricar conchas a partir dos iões existentes na água do mar. No entanto, a elevadas profundidades, abaixo dos 5 km, é praticamente impossível encontrar $CaCO_3$ nas águas marinhas, dado que **o efeito do aumento da solubilidade com o aumento de pressão é particularmente elevado para o caso do CO_2 , efeito reforçado pela diminuição de temperatura**, a qual também contribui para o aumento da solubilidade deste gás na água. Ácidos complexos, existentes nas camadas superficiais dos solos, contribuem também para a acidificação da água, levando à produção de mais iões Ca^{2+} e CO_2 , pois $CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$.

Então, o que acontece quando as conchas afundam a profundidades elevadas?

O equilíbrio de solubilidade é $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$, **exotérmico no sentido directo**, potenciando o CO_2 esta dissolução.

Como existe maior concentração de CO_2 dissolvido em águas profundas, fruto das pressões serem mais elevadas e as temperaturas mais baixas, reforçado pelo facto de a dissociação do $CaCO_3$ nos iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} aumentar com a diminuição da temperatura, a dissolução do $CaCO_3$ das conchas dos seres vivos é favorecida, o que está de acordo com a **Lei de Le Chatelier**.

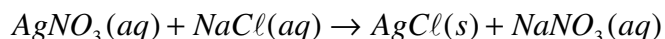
Os seres vivos que habitam nas profundezas dos oceanos não possuem conchas uma vez que estas se dissolveriam devido às altas pressões e baixas temperaturas.

Dependendo da constituição geológica, a acidez devida á presença de CO_2 na água pode levar à dissolução de outras espécies químicas como o feldspato (aluminossilicato de potássio, $KAlSi_3O_8$), uma vez que $2KAlSi_3O_8(s) + 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell) \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 2HCO_3^-(aq) + 2K^+(aq) + 4SiO_2(aq)$.

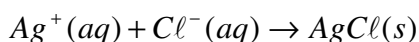
Isto explica o facto de algumas águas naturais possuírem, para além de hidrogenocarbonato, HCO_3^- , sílica dissolvida, SiO_2 , e potássio, K^+ , em abundância.

Formação de precipitados

Se adicionarmos volumes idênticos de soluções $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de soluções aquosas de AgNO_3 e de NaCl , não é detectada visualmente nenhuma alteração. Contudo, se as soluções adicionadas tiverem a concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ocorre a formação de um precipitado branco de AgCl , conforme a equação:



A equação iónica, eliminando os iões espectadores, é:



Uma das aplicações mais importantes do produto de solubilidade consiste na determinação da formação, ou não, de um precipitado de um sal pouco solúvel a partir da adição de soluções de sais muito solúveis.

Assim, **ocorrerá a formação de um precipitado sempre que as concentrações dos iões do sal em solução levem à saturação da solução nesse sal**, ou seja, **sempre que o quociente da reacção correspondente ao equilíbrio desse sal for maior que o respectivo produto de solubilidade**.

Em suma:

- $Q_s < K_s \Rightarrow$ não há formação de precipitado
- $Q_s > K_s \Rightarrow$ há formação de precipitado
- $Q_s = K_s \Rightarrow$ é atingida a saturação da solução

Se numa solução existirem iões de vários sais pouco solúveis, por evaporação do solvente, a saturação da solução relativamente aos vários sais presentes não é atingida simultaneamente mas sim ocorre precipitação do sal menos solúvel em primeiro lugar, seguindo-se os outros menos solúveis por ordem crescente de solubilidade. Chama-se a este fenómeno **precipitação selectiva de sais por evaporação do solvente** e é o que acontece nas **salinas** nas quais, por evaporação da água, os sais existentes, cloreto de sódio, cloreto de magnésio, sulfato de magnésio ou o sulfato de cálcio precipitam quando se atinge o respectivo produto de solubilidade.

Os diferentes produtos de solubilidade também podem ser usados em análise química para a separação de iões. Vejamos.

Consideremos uma solução contendo iões cloreto (Cl^-) e cromato CrO_4^{2-} , cujas concentrações são $[Cl^-] = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[CrO_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.

Por adição de nitrato de prata ($AgNO_3$), o ião Ag^+ vai formar sais pouco solúveis com esses iões: cloreto de prata ($AgCl$) e cromato de prata (Ag_2CrO_4).

Como em primeiro lugar precipita o sal que tiver menor K_s isso quer dizer que vai primeiro precipitar o sal que necessitar de menor quantidade de Ag^+ para atingir o valor do respectivo K_s .

Assim, para começar a precipitar $AgCl$ é preciso que $Q_s = K_s$.

$$K_s = [Ag^+].[Cl^-] \Leftrightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} \Leftrightarrow [Ag^+] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,10} \Leftrightarrow [Ag^+] = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Qual o significado físico disto?

Quando $[Ag^+]$ atingir o valor $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ começa a precipitar $AgCl$.

Para começar a precipitar Ag_2CrO_4 é preciso que $Q_s = K_s$.

$$K_s = [Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}] \Leftrightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} \Leftrightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{2,6 \times 10^{-12}}{0,10}} \Leftrightarrow [Ag^+] = 5,1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Qual o significado físico disto?

Quando $[Ag^+]$ atingir o valor $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ começa a precipitar Ag_2CrO_4 .

Conclusão:

Como é preciso menor quantidade de Ag^+ para precipitar $AgCl$ do que para precipitar Ag_2CrO_4 , obtém-se em primeiro lugar o precipitado de $AgCl$, o qual pode ser obtido por filtração da solução, ficando ainda em solução o ião CrO_4^{2-} , tendo deste modo sido feita a separação dos iões Cl^- e CrO_4^{2-} .

Este fenómeno é designado por **precipitação selectiva de sais por adição de um precipitante**.

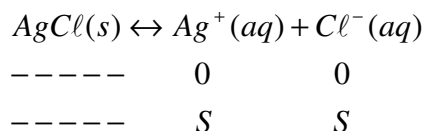
Já atrás tínhamos visto que a **temperatura afectava a solubilidade de um sal**, consoante a solubilização seja um fenómeno endotérmico ou exotérmico, de acordo com a **Lei de Le Chatelier**.

Se for **endotérmico**, um aumento de temperatura leva a um aumento da solubilidade do sal e consequentemente a um aumento do produto de solubilidade.

Se for **exotérmico**, um aumento da temperatura leva a uma diminuição da solubilidade do sal e consequentemente a uma diminuição do produto de solubilidade.

Também de acordo com a **Lei de Le Chatelier**, um **aumento da concentração** de qualquer dos iões em solução leva o equilíbrio a deslocar-se no sentido inverso, causando uma diminuição na solubilidade do sal em causa. Uma aplicação é o **efeito do ião comum**. Vejamos.

A solubilidade de um sal em água diminui por aumento da concentração de qualquer um dos seus iões em solução. Consideremos, a 25 °C, a solubilidade do cloreto de prata ($AgCl$). Como $K_s(AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$, temos:

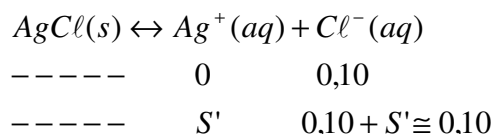


donde que:

$$K_s = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e \Leftrightarrow K_s = S^2 \Leftrightarrow S = \sqrt{K_s} \Leftrightarrow S = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Se tivermos o cloreto de prata numa solução $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de sódio ($NaCl$), o que é que acontece? Temos o efeito do ião comum, i.e., temos iões Cl^- provenientes do cloreto de prata e do cloreto de sódio.

Numa solução de $NaCl$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, a 25 °C, a $[Cl^-] = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e então:



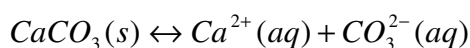
Como a solubilidade vai ser muito inferior a 0,10, S' pode desprezar-se na soma $0,10 + S'$, e como a temperatura é a mesma, o que significa que o valor de K_s é o mesmo, temos:

$$K_s = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e \Leftrightarrow 1,8 \times 10^{-10} = S' \times 0,10 \Leftrightarrow S' = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Este resultado vem comprovar o que, teoricamente, nos diz a **Lei de Le Chatelier**, a **solubilidade diminui devido ao efeito do ião comum**.

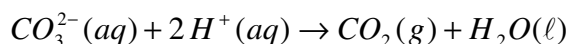
Também o **efeito da adição de ácidos** está de acordo com a **Lei de Le Chatelier**.

Quando o anião do sal pouco solúvel é uma base conjugada de um ácido fraco, esse sal pode ser solubilizado através da adição de um ácido forte, como se verifica para a dissociação do carbonato de cálcio:



em que o ião CO_3^{2-} é uma base conjugada do ácido fraco HCO_3^- .

Adicionando um ácido forte, um ácido que sofra uma ionização praticamente total, os iões CO_3^{2-} vão aceitar protões desse ácido, tal que:



o que leva à diminuição da concentração dos iões CO_3^{2-} e conseqüentemente o equilíbrio $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ desloca-se no sentido directo aumentando a solubilidade.

Por adição de uma quantidade suficiente de ácido todo o $CaCO_3$ pode ser solubilizado.

Também o **efeito da formação de iões complexos** pode ser explicado pela **Lei de Le Chatelier**.

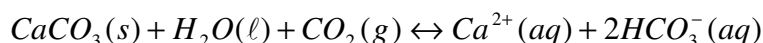
Consideremos, novamente, o equilíbrio $AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Por adição de amoníaco (NH_3) forma-se o ião complexo diaminoprata $[Ag(NH_3)_2]^+$, pois $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$, o que leva a que a concentração do

ião Ag^+ , no equilíbrio $AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, diminua, deslocando o equilíbrio no sentido directo, havendo solubilização do precipitado.

Formação de estalactites e estalagmites

Já tínhamos referido atrás que a solubilidade dos gases em água aumenta com a pressão pelo que, a grande profundidade, a concentração do CO_2 é elevada, fruto do aumento da pressão, o que explica a formação de grutas calcárias dado que:



e havendo um aumento de pressão, pela **Lei de Le Chatelier**, o equilíbrio é deslocado no sentido da diminuição do número de partículas, i.e., no sentido directo, solubilizando o $CaCO_3$.

Mas as águas de infiltração nas grutas assim formadas, contendo os iões Ca^{2+} e HCO_3^- , vão evaporando o que leva a que o equilíbrio anterior se desloque no sentido inverso, formando $CaCO_3$, o que também é reforçado pelo facto de, no interior das grutas a pressão é menor que a pressão atmosférica normal, sendo o equilíbrio deslocado no sentido inverso.

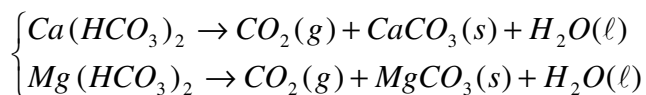
Dureza da água: origem e consequências a nível industrial e doméstico

A **dureza de uma água** é a característica dessa água que está relacionada com a presença de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Se a concentração de sais de cálcio e magnésio, que contêm, portanto, os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} , é elevada a água diz-se **dura**. Se a concentração for baixa a água diz-se macia ou **mole**.

Existem outros iões que influenciam a dureza da água, como os iões de ferro ou manganês, mas na prática o seu contributo é desprezado.

A dureza relacionada com a presença de iões HCO_3^- , de cálcio e/ou magnésio, é designada de **dureza temporária** porque pode ser eliminada por ebulição da água pois:



ocorrendo assim a precipitação do carbonato de cálcio e/ou carbonato de magnésio.

A **dureza permanente** é devida à presença de sulfatos, cloretos ou outros sais de cálcio e magnésio que não sofram decomposição por aquecimento.

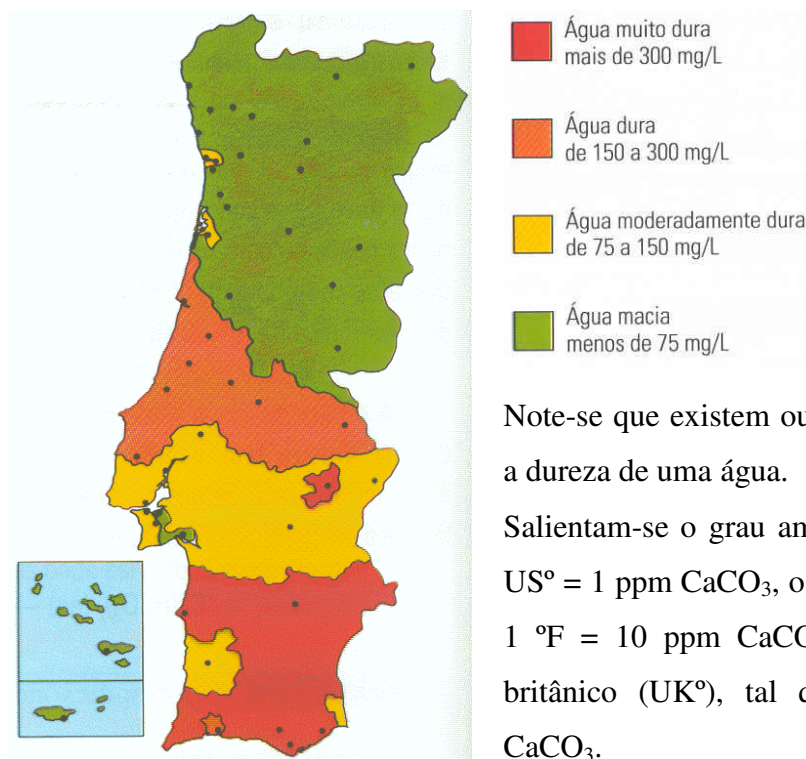
A **dureza total** resulta da soma de todos os efeitos produzidos pelos sais de cálcio e magnésio.

A dureza de uma água exprime-se na **unidade** mg/L de CaCO_3 , ou seja, contabiliza-se a dureza que é provocada por vários sais numa água como se ela resultasse somente da presença de CaCO_3 . Um exemplo:

“Uma dureza de 75mg/L de CaCO_3 significa que esta água possui sais dissolvidos que lhe dão a dureza equivalente à que teria 1L de solução aquosa onde estivessem 75mg de CaCO_3 .”

Não esqueças que $1\text{mg/L} = 1\text{ppm}$, para uma solução aquosa.

A dureza da água pode vir dividida em quatro patamares. A figura seguinte mostra a divisão do país em termos da dureza da água.



Note-se que existem outras unidades para medir a dureza de uma água.

Salientam-se o grau americano (US°), tal que $1\text{US}^\circ = 1\text{ppm CaCO}_3$, o grau francês ($^\circ\text{F}$), tal que $1\text{ }^\circ\text{F} = 10\text{ppm CaCO}_3$ e o grau Clark, grau britânico (UK°), tal que $1\text{UK}^\circ = 1,43\text{ppm CaCO}_3$.

O quadro 6 apresenta alguns minerais, e sua composição química, presentes em águas calcárias e que podem ser responsabilizados pela dureza das águas calcárias, águas em contacto com terrenos calcários.

Mineral	Composição química	Fórmula química
Gesso	Sulfato de cálcio	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Anidrite	Sulfato de cálcio	$CaSO_4$
Demolite	Carbonato de cálcio e magnésio	$CaMg(CO_3)_2$
Calcite e aragonite	Carbonato de cálcio	$CaCO_3$

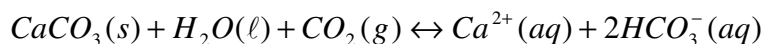
Quadro 6 – Minerais, e composição química, presentes em águas calcárias

Se analisarmos os produtos de solubilidade do sulfato de cálcio e do carbonato de cálcio, a 25 °C:

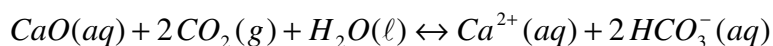
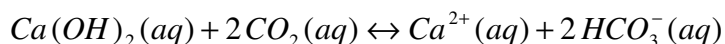


constatamos que são sais pouco solúveis e que as concentrações dos iões em equilíbrio com o sólido são muito pequenas, o que daria por si só um contributo muito pequeno para a dureza de uma água. É a presença de CO_2 dissolvido na água, e de outras espécies, que aumenta a solubilidade destes sais e que justifica a dureza realmente existente.

A dureza pode ter origem artificial nas ETAs onde a água tem de passar por um leito de pedra calcária, com o fito de reduzir a sua acidez, reduzindo o CO_2 dissolvido na água, o que se constata pela equação:



o que se pode conseguir também através da adição à água de hidróxido de cálcio ou óxido de cálcio:



ou seja, um aumento da dureza temporária.

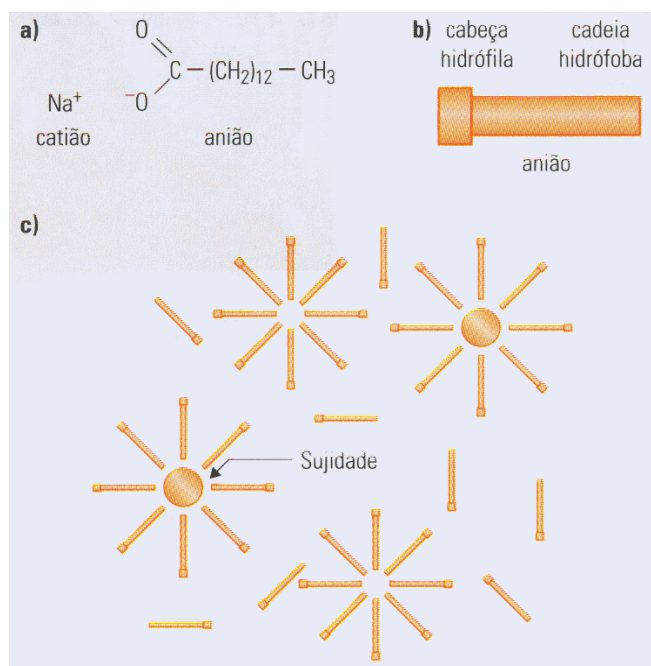
A classificação das águas quanto à dureza prende-se com fenómenos indesejáveis, fruto da precipitação dos sabões e da formação de incrustações calcárias.

Qual o efeito de uma água dura sobre um sabão?

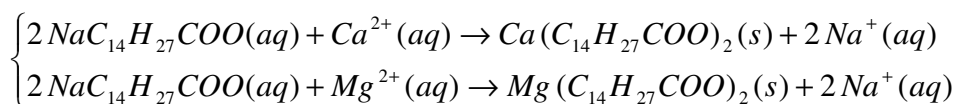
Primeiro há que esclarecer o que é um sabão!

Um sabão é um sal solúvel de sódio no qual o catião Na^+ , **a)**, se liga a um anião de cadeia longa, tendo este uma extremidade com afinidade para a água, constituindo uma cabeça hidrófila, e outra extremidade com afinidade para a sujidade, constituindo uma cadeia hidrofóbica, ou hidrófoba, **b)**.

Os aniões do sabão possuem uma acção detergente porque conseguem formar agregados, **micelas**, que removem a sujidade das superfícies, mantendo-a em solução, **c)**, o que é explicado esquematicamente na figura seguinte.



Numa água dura não ocorre formação de espuma e há impedimento da acção detergente das soluções de sabão devido à formação de compostos indesejáveis com o sabão, a **escuma**, que se deposita nos recipientes onde se faz a lavagem, e que é o precipitado do sal pouco solúvel formado devido à combinação dos catiões Ca^{2+} e Mg^{2+} e os aniões provenientes do sabão, tal que:

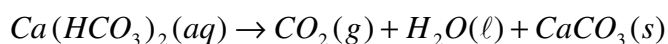


Esta escuma é insolúvel e pegajosa e agarra-se às fibras dos tecidos tornando a roupa áspera. Permanece aderente à pele após o banho, alterando o pH desta, com todos os inconvenientes que daí advêm, como irritações e infecções, e ao nível do cabelo deixa-o difícil de pentear e sem brilho. Ao nível de banheiras e lavatórios, ficam manchas.

Os detergentes possuem uma composição diferente da de um sabão, o que explica a não precipitação na presença de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} , mas também vêm a sua eficácia diminuir com as águas duras.

A água dura provoca também incrustações calcárias em variadíssimo equipamento, ferros de engomar, máquinas de lavar, esquentadores, caldeiras e radiadores, revestindo as superfícies dos sistemas de aquecimento dificultando as transferências de energia para a água lá colocada, a qual não é suficientemente rápida, resultando num sobreaquecimento das partes metálicas do mesmo, provocando deterioração e eventualmente aumentar o risco de explosão.

Estas incrustações são mais acentuadas se a dureza for temporária, uma vez que o aquecimento da água leva à precipitação do carbonato de cálcio:



Mas atenção!

As águas macias também possuem inconvenientes. Dissolvem melhor os metais pesados, como o chumbo, ainda presente em canalizações antigas, e o cádmio, ambos venenosos, o que pode contribuir para a contaminação das águas, para além de serem mais corrosivas para a canalização metálica que as águas duras.

Redução da dureza da água

A redução da dureza da água, **amaciamento**, é levada a cabo por três processos: precipitação, complexação e troca iónica.

Na **redução da dureza por precipitação** é feita a adição de substâncias, que vão formar sais pouco solúveis de cálcio e magnésio, como o carbonato de sódio e o hidróxido de cálcio, para a água de consumo público, ou os fosfatos, no caso dos detergentes e nas ETARs.

Como?

agente / utilização	processo
Na_2CO_3 sais de banho ETA	$Na_2CO_3(aq) + Ca^{2+}(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + CaCO_3(s)$
$Ca(OH)_2$ ETA	$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O(l)$
PO_4^{3-} detergentes ETAR	$5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s)$

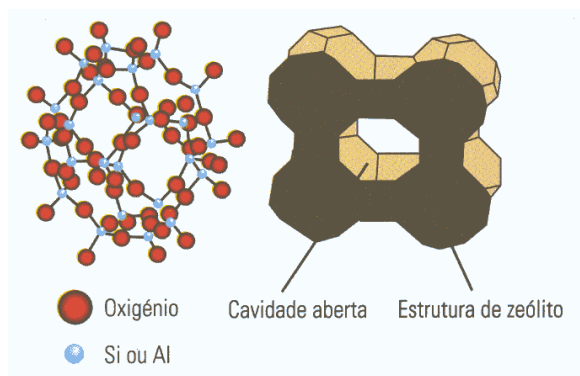
Inconveniente: formação de depósitos de precipitado, o que implica a decantação e/ou filtração da água antes da sua utilização. Os fosfatos provocam eutrofização.

Na **redução da dureza por complexação** são utilizadas substâncias de **efeito quelante** (efeito de “garra”, “pinça”) que originam complexos estáveis com os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} , **quelatos**, mantendo-os em solução, pelo que é impedida a sua reacção com o sabão e os detergentes, prevenindo também as incrustações e os depósitos calcários. São os chamados produtos anti-calcário, utilizados nas máquinas de lavar.

agente	processo
$P_6O_{16}^{6-}$ hexametáfosfatos	$2Ca^{2+}(aq) + P_6O_{16}^{6-}(aq) \rightarrow Ca_2(P_6O_{16})^{2-}(aq)$
$P_3O_{10}^{5-}$ polifosfatos	$2Ca^{2+}(aq) + P_3O_{10}^{5-}(aq) \rightarrow Ca_2(P_3O_{10})^-(aq)$
$C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$ EDTA ⁴⁻	$Ca^{2+}(aq) + EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [CaEDTA]^{2-}(aq)$
$N(CH_2COO)_3^{3-}$ NTA ³⁻	$Ca^{2+}(aq) + NTA^{3-}(aq) \rightarrow [CaNTA]^-(aq)$
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ borax	$Ca^{2+}(aq) + B(OH)_4^-(aq) \rightarrow CaB(OH)_4^+(aq)$
$C_6H_5O_7^{3-}$ citratos	$Ca^{2+}(aq) + C_6H_5O_7^{3-}(aq) \rightarrow [CaC_6H_5O_7]^-(aq)$

Inconveniente: os hexametáfosfatos e os polifosfatos, apesar da sua não toxicidade, e de serem baratos, levam a problemas de eutrofização. O EDTA e o NTA, apesar de possuírem uma elevada capacidade complexante, são irritantes para os olhos e são de biodegradação lenta. Os citratos, ao contrário, não são tóxicos nem irritantes para os olhos, são de biodegradação rápida, mas possuem uma capacidade de complexação bastante menor que o EDTA e o NTA.

Na **redução da dureza por troca iónica** são utilizadas resinas que possuem iões Na^+ na sua estrutura, os quais são trocados por iões Ca^{2+} e Mg^{2+} existentes na água, sendo a regeneração da mesma conseguida por uma solução concentrada de $NaCl$, a qual vai repondo os iões Na^+ na resina, removendo os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} para a solução regenerante.



Os aluminosilicatos, **zeólitos**, são materiais naturais que possuem propriedades de troca iónica, sendo um desses materiais a glauconite, de fórmula $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$, pois têm cavidades na sua estrutura que permitem o aprisionamento de iões.

Já existem zeólitos sintéticos com cavidades próprias para aprisionar determinados iões, em função do seu tamanho e da sua carga eléctrica.

Inconveniente: apesar de não serem tóxicos, são idênticos à argila, possuem uma acção lenta e uma baixa eficácia na remoção de iões Mg^{2+} , para além de serem insolúveis e por isso têm tendência a acumular-se nas ETARs.

Desmineralização da água do mar

A água do mar contém uma elevada quantidade de iões Na^+ e Cl^- , entre outros, em menor quantidade, sendo a sua salinidade média constante, tal como as proporções dos seus constituintes, por ordem decrescente, cloro, sódio, magnésio, enxofre, cálcio, potássio,...

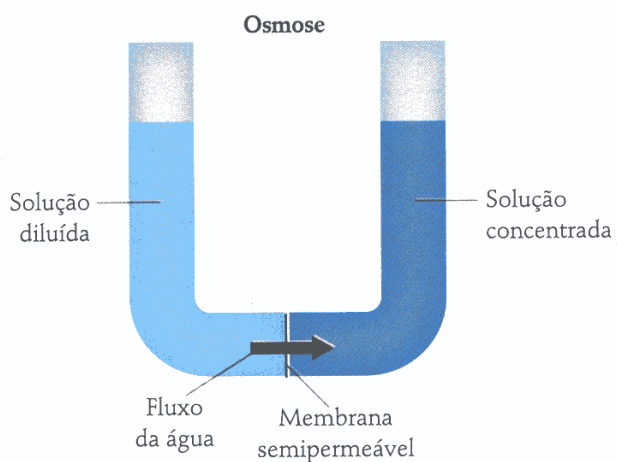
O oceano é uma mina inesgotável de recursos, sendo a extracção do cloreto de sódio uma actividade praticada há muitos séculos.

Durante a I Guerra Mundial os americanos iniciaram a extracção de magnésio da água do mar, indústria melhorada durante o decurso da II Guerra Mundial, sendo desta forma obtida a maior parte do magnésio produzido no mundo.

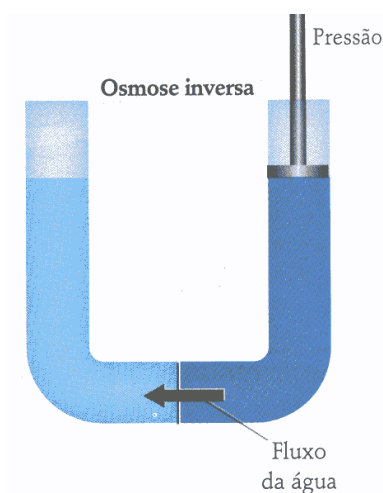
Nos dias que correm, com grandes e graves alterações climáticas, com períodos recorrentes de seca em muitas zonas do planeta, a **dessalinização da água do mar** está a revelar-se cada vez mais importante.

A **destilação** é o processo mais antigo, e também o mais utilizado, para dessalinizar água, sendo esta **vaporizada por aquecimento a 110°C e condensada por arrefecimento**. É um processo eficaz mas de elevado custo energético, e consequentemente muito caro, pois para mudar de estado físico uma mole de água necessita de 40,8 kJ de energia. Mesmo levando a cabo este processo a pressões inferiores à pressão atmosférica, o que permite poupar energia, este não deixa de ser um processo muito caro.

Pode recorrer-se à **energia solar** para levar a cabo a destilação da água do mar mas, apesar de ter custos muito inferiores quando comparados com aqueles em que são utilizados recursos não renováveis, é um processo muito lento e necessita de muito espaço para a colocação das unidades de obtenção.



O processo mais rentável é a **osmose**, na qual se recorre a membranas semipermeáveis através das quais a água circula, eliminando muitos dos sais nela dissolvidos. Trata-se de um processo espontâneo, no qual **as moléculas do solvente passam através de uma membrana semipermeável da solução de menor concentração para a solução de maior concentração**.



Numa **osmose inversa as moléculas do solvente, por acção de uma pressão forçada, vão passar de uma solução de maior concentração para uma de menor concentração**, provocando a diminuição da concentração dos sais, que ficam retidos na membrana, obtendo-se assim água dessalinizada, água doce, a qual tem de ser posteriormente sujeita a tratamento para adequação aos VMR estabelecidos.

A osmose inversa permite reter partículas com diâmetro da ordem dos 0,1 nm.

Um processo alternativo é a **nanofiltração**, um processo de separação por uma membrana, não tão eficaz como a osmose inversa mas muito menos dispendioso pois requer menos energia, uma vez que as pressões exercidas na água do mar que atravessa a membrana não são tão grandes como as requeridas pela osmose inversa, que permite reter partículas com diâmetro da ordem de 1 nm.

Mas atenção!

Após a dessalinização da água, como a maior parte das espécies dissolvidas são removidas, é necessário adicionar alguns sais, como hidrogenocarbonato de sódio e sulfato de magnésio, para corrigir a mineralização da água, já que não é saudável o consumo de águas muito pouco mineralizadas.