

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**APERFEIÇOAMENTO DE MÉTODOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES  
ÁCIDOS E BÁSICOS EM AMOSTRAS DE  
ÁGUA DE CHUVA**

**LÚCIA HELENA GOMES COELHO**

**Dissertação de mestrado**

**Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ**

**Orientador**

**SÃO PAULO**

**2005**

# ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	iii
<b>Capítulo I – Introdução</b>	
1.1. Aspectos gerais sobre a atmosfera .....	2
1.2. poluição atmosférica .....	4
1.3. processos de remoção de poluentes da atmosfera .....	6
1.4. chuva ácida .....	8
1.4.1. aspectos históricos da deposição ácida .....	9
1.4.2. considerações sobre a chuva ácida .....	11
<b>Capítulo II – Justificativas e objetivos</b>	
2.1. justificativas .....	18
2.2. objetivos .....	21
<b>Capítulo III – Parte experimental</b>	
3.1. soluções e reagentes .....	24
3.1.1. titulações potenciométricas e condutométricas .....	24
3.1.2. determinação de cátions em amostras de água chuva por CZE- CCD .....	25
3.1.3. determinação de ânions em amostras de água chuva por CZE- CCD .....	25
3.1.4. determinação de $\text{HCO}_3^-$ por CZE-CCD .....	26
3.2. Instrumentação .....	26
3.2.1. titulações potenciométricas .....	26
3.2.2. titulações condutométricas .....	28
3.2.3. determinação de íons em amostras de água de chuva por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato .....	29
3.2.4. determinação de ânions em amostras de água de chuva por cromatografia de íons .....	30
3.3. Amostragem de água de chuva .....	31

**Capítulo IV – Aperfeiçoamento de método de regressão não-linear multiparamétrica para a análise de curvas de titulação potenciométrica (TP-RNL) de amostras de água de chuva**

4.1. aspectos gerais das titulações potenciométricas -----	34
4.2. métodos quimiométricos para a resolução de curvas de titulação potenciométrica -----	34
4.2.1. métodos de regressão linear -----	35
4.2.2. métodos de regressão não-linear -----	36
4.3. análise de curvas de titulação potenciométrica por regressão não linear multiparamétrica (TP-RNL) baseada no método de Levenberg-Marquardt -----	38
4.4. resultados e discussão -----	41
4.4.1. simulação de dados de TP com auxílio do programa computacional CURTIPO -----	41
4.4.2. estudos do efeito da dispersão dos dados na RNL aplicada à curvas de titulação potenciométrica -----	48
4.4.3. aplicação da TP-RNL à análise de amostras sintéticas e reais de água de chuva -----	51

**Capítulo V – Desenvolvimento de método de regressão não linear multiparamétrica (TC-RNL) baseada no método de Levenberg-Marquardt para a análise de curvas de titulação condutométrica (TP-RNL) de amostras de água de chuva**

5.1. aspectos gerais das titulações condutométricas -----	56
5.2. análise de curvas de titulação condutométrica por regressão não-linear multiparamétrica (TC-RNL) baseada no método de Levenberg-Marquardt -----	57
5.3. resultados e discussão -----	61
5.3.1. simulação de curvas de titulação condutométrica -----	61
5.3.2. estudo do efeito da dispersão dos dados na RNL aplicada à curvas de titulação condutométrica -----	70
5.3.3. aplicação da TC-RNL à análise de amostras sintéticas e reais de água de chuva -----	74

**Capítulo VI – Avaliação da composição iônica de amostras de água de chuva por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato e cromatografia de íons**

6.1. aspectos gerais -----	77
6.2. resultados e discussão -----	78
6.2.1. determinação de espécies iônicas majoritárias em amostras de água de chuva por CZE-CCD -----	78
6.2.2. determinação de $\text{HCO}_3^-$ em amostras de água de chuva por CZE-CCD -----	84
6.4.3. determinação de ânions majoritários em amostras de água de chuva por CI -----	85

**Capítulo VII – comparação entre as metodologias propostas para a análise de espécies em amostras de água de chuva**

7.1. comparação entre as metodologias de TP-RNL e a TC-RNL para a análise de amostras de água de chuva -----	88
7.2. comparação entre as metodologias propostas para a análise de espécies ácidas/básicas majoritárias em água de chuva -----	92

**Capítulo VIII – conclusões e perspectivas**

8.1. conclusões -----	95
8.2. perspectivas -----	97

100

**Referências bibliográficas -----**

## RESUMO

O estudo da variação da composição atmosférica contribui para a compreensão dos efeitos das emissões antrópicas sobre a troposfera. A análise química da água de chuva assume importância neste contexto, uma vez que a precipitação úmida constitui um excelente meio de remoção de muitos poluentes da atmosfera. O aumento de acidez das chuvas, em várias partes do planeta, tem sido associado, predominantemente, à presença de ácidos fortes como o sulfúrico e nítrico, e ácidos orgânicos como acético e fórmico, originados pela oxidação de compostos de enxofre, nitrogênio e carbono, respectivamente.

Dando continuidade a pesquisas anteriores sobre deposição úmida realizadas no IQ-USP, no presente trabalho buscou-se extrair mais informações de titulações potenciométricas e condutométricas de água de chuva, mediante aperfeiçoamento dos métodos de cálculo, com recursos quimiométricos modernos, de modo a complementar as medidas de pH e condutividade convencionais.

As concentrações de espécies ácidas ou básicas nas amostras de água de chuva são da ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, muito abaixo das concentrações empregadas na prática cotidiana das titulações potenciométricas (tipicamente, no intervalo de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Dessa forma, propôs-se o uso de um método de regressão não linear (RNL) multiparamétrica, baseado no método de Levenberg-Marquardt, para a análise de dados potenciométricos (TP-RNL) após procedimento de transposição de coordenadas das curvas de titulação. Ao lado das determinações das concentrações dos analitos, pôde-se estimar ou refinar as constantes de protonação das bases de Brønsted presentes. Para tanto, procedeu-se ao ajuste por RNL das concentrações e/ou das constantes de protonação das bases presentes, de modo a minimizar o quadrado dos desvios entre os valores experimentais e os calculados em função do titulante adicionado, recorrendo a uma equação geral baseada no número médio de protonação de cada uma das bases. Ficou demonstrada a possibilidade de se determinar a soma de ácidos fortes completamente dissociados, soma de ácidos fracos com pK próximo a 4 (principalmente ácidos acético e fórmico),

$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  e a soma de bases fracas com pK ao redor de 9 (essencialmente  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ).

Durante as titulações, a facilidade em se coletar medidas de condutância simultaneamente às de pH levou a elaboração de um método sofisticado de análise de curvas de titulação condutométrica. Para tanto, desenvolveu-se uma equação de RNL baseada na contribuição das espécies em cada valor de pH e na condutância iônica medida (TC-RNL). A equação de TC-RNL é alimentada por dados de pH em função do titulante adicionado, oriundos de titulações potenciométricas. Dessa forma, foi possível caracterizar diretamente amônio e bicarbonato, além do conteúdo iônico total que não participa dos equilíbrios ácidos/base existentes no sistema. Adicionalmente, foi possível separar a contribuição do ácido acético da do fórmico, tarefa impossível por TP-RNL, ao menos nas baixas concentrações encontradas na chuva.

Nas mesmas amostras de chuva tituladas foi procedida a análise por eletroforese capilar de zona com detecção condutométrica sem contato (CZE-CCD), conforme procedimento descrito na literatura, estimando-se os cátions e ânions majoritários. Num aperfeiçoamento do método para ânions, viabilizou-se a determinação simultânea  $\text{HCO}_3^-$ . Para validar os resultados obtidos por CZE-CCD, recorreu-se à cromatografia de íons.

As concentrações de vários analitos, dependendo das amostras de chuva, avizinham-se do limite de quantificação das técnicas TP-RNL, TC-RNL e CZE-CCD. Mesmo assim, para as amostras de chuva analisadas, em geral, houve concordância satisfatória entre os valores estimados pelas três técnicas para espécies agrupadas da seguinte forma: ácidos fortes, ácidos fracos, amônio e bicarbonato.

## ABSTRACT

Studying atmospheric composition variability is an important tool to comprehension of antropic emissions effects over troposphere. Rainwater chemical analysis has great importance considering that wet precipitation represents an excellent way of removing many pollutants from the atmosphere. The increase in rain water acidity over the planet is being associated to strong acids, like sulfuric and nitric ones, and organic acids, such as acetic and formic, in atmosphere mainly originated from oxidative reactions of sulfur, nitrogen and carbon compounds respectively.

In order to continue recent researches about wet deposition developed in IQ-USP, that work aimed the study of rainwater potentiometric and conductometric titration curves by means of improved methods of chemometrics analysis in order to extract complementary information over conventional pH and conductivity measurements.

Acidic and alkaline species concentrations in rainwater samples are near  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, which are below concentrations usually used in practical daily potentiometric titrations (typically, between  $10^{-1}$  and  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Thus a multiparametric non-linear regression method, based on Levenberg-Marquardt one, is proposed to potentiometric data analysis (PT-NLR) after coordinates transposition in titration curves. Additionally, it is possible to estimate or refine Brönsted bases protonation constants. To do that, NLR adjustments are applied in bases concentrations and/or protonation constants in order to minimize the sum-of-squares between experimental and calculated values as a function of added titrant. General equations based on average protonation number of each base are developed to achieve that target. It was demonstrated the potentiality in quantification of the sum of strong completely dissociated acids, sum of weak acids with pK near 4 (mainly acetic and formic acids), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the sum of weak bases with pK near 9 (essentially NH<sub>3</sub>).

The easiness in collecting conductance measurements simultaneously to pH ones led to the enhancement of a sophisticated method of conductometric titration curves analysis. For in such a way, a NLR equation based on species distribution in each pH value and ionic conductance measured was formulated (CT-NLR). pH data as a function of titrant volume

added from potentiometric titration are fed into the NLR equation. It was possible to characterize ammonium and bicarbonate besides total ionic content that does not participate on acid-base equilibriums in the system. Moreover it was distinguishable acetic and formic contribution in the system, an impossible task in PT-NLR method in that low range concentrations typically encountered in rainwater.

Titrated rainwater samples were analyzed in capillary zone electrophoresis equipment with contactless conductometric detection (CZE-CCD), as described in literature, esteeming most important cations and anions. An improved methodology for anions analysis made possible simultaneous determination of  $\text{HCO}_3^-$ . Ion chromatography was used to evaluate anions concentration results achieved by CZE-CCD.

Concentrations of many compounds, depending on rainwater sample, border quantification limits of CZE-CCD, PT-NLR and CT-NLR. However to analyzed rainwater samples, a satisfactory concordance was achieved between values esteemed by the three techniques to strong acids, weak acids, ammonium and bicarbonate.



# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

## 1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE A ATMOSFERA

A atmosfera é a camada gasosa que envolve o globo terrestre. Mesmo com poucos quilômetros de espessura, ela é essencial à vida na Terra, pois provê oxigênio para a respiração da maioria dos seres vivos e dióxido de carbono para o processo de fotossíntese. Adicionalmente, ela apresenta grande importância no ciclo hidrológico e filtra grande parte da radiação ultravioleta.

O ar seco é constituído de, aproximadamente, 78% (V/V) de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,9% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e outros componentes traço abaixo de 0,002% como: gases nobres, metano e outros hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e nitrogênio, ozônio, amônia, aldeídos, monóxido de carbono, peróxido de hidrogênio, radicais livres e muitos outros. A umidade do ar pode variar de 0,1 a 5% do volume da atmosfera. A figura 1.1.1. ilustra a composição gasosa aproximada da atmosfera.

A atmosfera divide-se em várias camadas que apresentam diferenças significativas de temperatura. A camada da atmosfera que sofre maior influência da atividade humana é a troposfera. Concentrando cerca de 90% de massa total de ar da atmosfera, é nela que ocorre a maior parte das transformações químicas de interesse ambiental, principalmente de origem fotoquímica (Seinfeld, 1997), sendo o principal foco das pesquisas de química ambiental atmosférica (Manahan, 1999).

A troposfera estende-se da superfície do planeta até uma altitude de aproximadamente 11 km, com uma variação de temperatura de 15 °C na superfície do oceano até -56 °C na interface com a estratosfera. A crescente atividade antrópica vem causando aumento substancial de espécies traço e inserindo outras inexistentes no ambiente. Determinar a natureza e quantidade dessas espécies químicas e compreender seu transporte e suas transformações vêm se tornando um desafio constante, gerando considerável número de pesquisas.

Satisfatoriamente, nota-se uma preocupação crescente nas últimas décadas com a proteção ambiental. Para dar suporte técnico às decisões políticas no controle estratégico da poluição são necessárias pesquisas em laboratório, de campo, e de modelagem. Assume grande importância o

desenvolvimento de metodologias analíticas de coleta e determinação que ofereçam maior sensibilidade (já que alguns poluentes precisam ser monitorados em níveis de concentração de partes por trilhão) e seletividade, melhor resolução temporal, menor custo, maior robustez para trabalho em campo e facilidade de determinação simultânea de várias espécies.

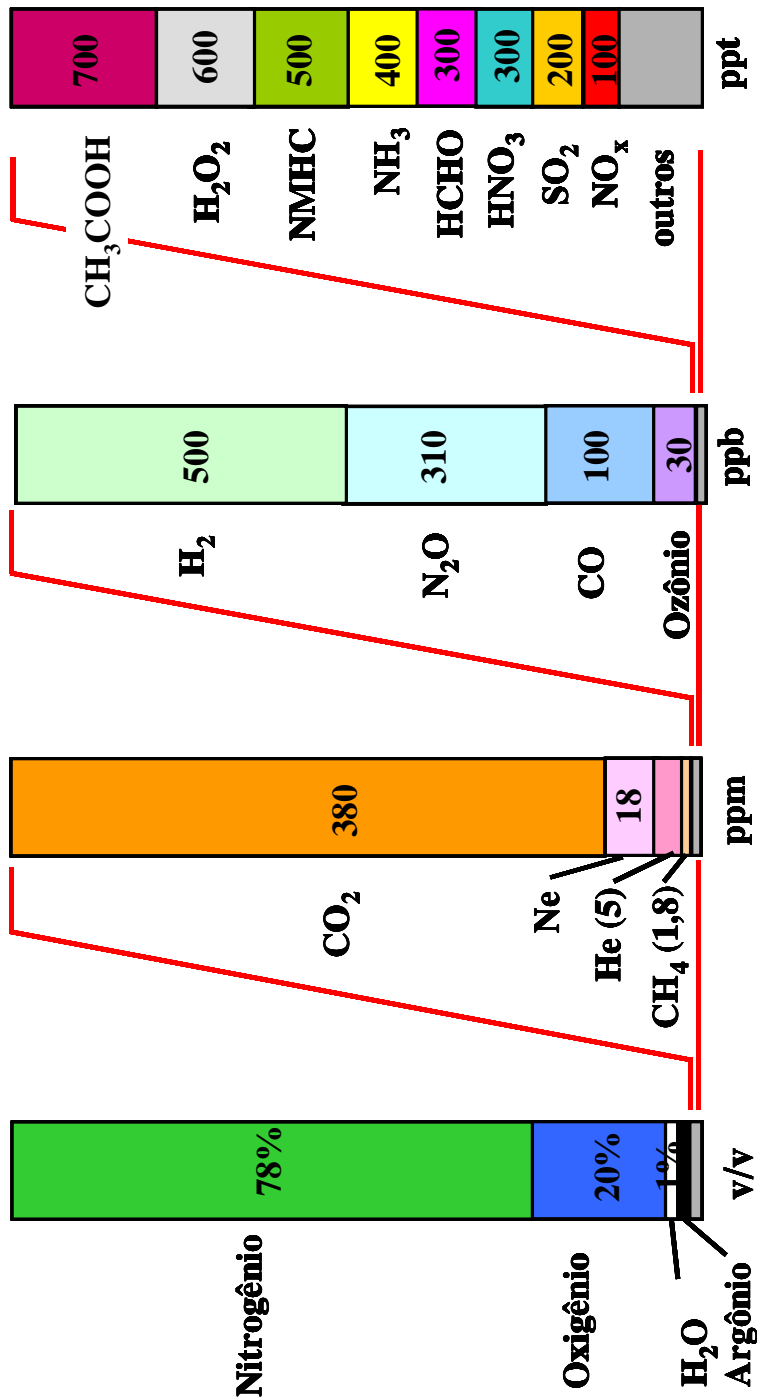


Figura 1.1.1.: Composição química aproximada da atmosfera (adaptado de Brasseur & Tyndall, 1999).

## 1.2.POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera, ao lado dos principais gases que a compõe, apresenta em menor concentração milhares de compostos químicos distribuídos nas fases líquida, gasosa e no material particulado. Quando esses compostos encontrados no ar apresentam níveis de concentração que os tornam nocivos aos seres vivos e danosos aos materiais são considerados poluentes atmosféricos (Seinfeld, 1997). A compreensão da composição química e da mudança dos ciclos da troposfera com o tempo, em resposta às perturbações provenientes de fontes naturais ou antrópicas, é um desafio constante, gerando um considerável volume de pesquisas, ao lado de programas de monitoramento.

Entre as fontes antrópicas que vêm adicionando novos compostos à atmosfera e incrementando a concentração de outros, muitos dos quais, poluentes, destacam-se os veículos automotores, calefação, produção de energia, pela queima de carvão e de combustíveis fósseis, e emissões industriais, sendo a importância relativa dessas fontes dependente da região. Por exemplo, no Brasil, a produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis tem, até o momento, participação pequena.

O material particulado ou aerossol atmosférico não tem composição química definida, podendo ser constituído por diversas espécies orgânicas e inorgânicas, em estado sólido e/ou líquido (Souza & Carvalho, 1998; Seinfeld, 1997). Usualmente, o material particulado no ar é classificado como tal quando o diâmetro das partículas é da ordem de 100  $\mu\text{m}$  e, em apresentando diâmetros inferiores à 10  $\mu\text{m}$ , as partículas são consideradas inaláveis. A tabela 1.2.1. ilustra as principais fontes de poluentes do ar e as espécies emitidas.

Tabela 1.2.1.: principais fontes emissoras de poluentes no ar e seus principais poluentes (CETESB, 1995)

FONTES		POLUENTES
<b>Estacionárias</b>	Combustão	Material particulado Dióxido de enxofre e trióxido de enxofre Monóxido de carbono Hidrocarbonetos Óxidos de nitrogênio
	Processos industriais	Material particulado (fumos, poeiras, névoas)
		Gases – SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , HCl Hidrocarbonetos Mercaptanas HF, H <sub>2</sub> S, NO <sub>x</sub>
	Queima de resíduos sólidos	Material particulado Gases – SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , HCl, NO <sub>x</sub>
Outros	Hidrocarbonetos Material particulado	
<b>Móveis</b>	Veículos gasolina/diesel, álcool, aviões, motocicletas, barcos, locomotivas etc.	Material particulado Monóxido de carbono Óxidos de enxofre e de nitrogênio Hidrocarbonatos Aldeídos e ácidos orgânicos
<b>Naturais</b>		Material particulado – poeiras Gases – SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CO, NO <sub>x</sub> , hidrocarbonetos
<b>Reações químicas na atmosfera</b>		Poluentes secundários – O <sub>3</sub> , aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, aerossol fotoquímico etc.

De forma geral, os poluentes podem ser classificados em dois grupos: poluentes primários – emitidos diretamente pelas fontes antrópicas ou naturais – e os poluentes secundários, que resultam de reações químicas dos poluentes primários com outros compostos da atmosfera (Seinfeld, 1997.). As

reações químicas precursoras dos poluentes secundários podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase líquida da atmosfera. Na fase líquida essas reações ocorrem após absorção dos gases nas gotas de nuvens, neblina e/ou em filmes líquidos na superfície das partículas de aerossóis (Grosjean *et al.*, 1990).

Mudanças na composição química da atmosfera podem ser responsáveis por fenômenos como a formação de aerossóis, aumento da temperatura (efeito estufa), e aumento na concentração de ozônio troposférico (Penkett & Reeves, 2003). Entre as principais transformações químicas que ocorrem na troposfera estão aquelas relacionadas a espécies oxidantes emitidas, principalmente, por fontes antrópicas.

Os poluentes mais comuns como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), material particulado, monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos (PAN, O<sub>3</sub>), hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são utilizados como parâmetros de definição da qualidade do ar, sendo que vários deles apresentam efeitos danosos à saúde humana e ao meio ambiente em altos níveis de concentração ou sob exposição prolongada (Derísio, 1992).

O crescente aumento dos alertas difundidos na mídia sobre os impactos ambientais gerados pela poluição atribuídos ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> – acentuando o efeito estufa –, diminuição da camada de ozônio, aumento da acidez das chuvas entre outros, torna crucial a elaboração de estratégias de combate à emissão de poluentes para a atmosfera. Assim, necessita-se de aprofundamento nas pesquisas para que se possa elucidar os complexos mecanismos de reação dos poluentes na atmosfera, desde a sua emissão até a remoção, bem como o monitoramento de diversos poluentes para se analisar a qualidade do ar e prever os impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana.

### **1.3. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES DA ATMOSFERA**

Os poluentes na atmosfera podem ser removidos por três formas distintas: processos físicos, reações químicas e atividade biológica (Seinfeld, 1997).

A remoção por processos físicos ocorre pela deposição seca e/ou úmida. A deposição seca se caracteriza pela sedimentação gravitacional e pela sorção física ou química dos poluentes através de processos difusionais em superfícies como solo, águas e vegetações. Esse tipo de processo predomina em regiões próximas das fontes emissoras de poluentes (Voldner *et al.* 1986, Seimel, 1980). A sedimentação gravitacional é eficiente para partículas com diâmetro maior do que 10  $\mu\text{m}$  (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

De maneira geral, em regiões urbanas com acentuada atividade antrópica, a deposição seca acaba prevalecendo como mecanismo de remoção de poluentes, enquanto em regiões rurais há alternância de predomínio da deposição seca ou úmida dependendo do regime de chuvas. Em regiões afastadas, onde não há atividade antrópica, a deposição úmida tende a prevalecer como processo de remoção (Seinfeld, 1997).

A deposição úmida pode dar-se na forma de chuva, neblina, neve, granizo e garoa. A precipitação representa um eficiente meio de remoção de muitos poluentes da atmosfera. Para a chuva, é usual distinguir dois processos de coleta ou captação de poluentes: captação nas nuvens (*in cloud scavenging*) e captação sob a região das nuvens ou durante a precipitação (*below cloud scavenging*). Ainda encontram uso, também, os termos *rainout* que consiste na chuva decorrente de nuvens em cuja origem o material particulado serviu de núcleo primário de condensação ou nuvens que absorveram gases ou colidiram com material particulado e *washout* que consiste no arraste dos poluentes (gasosos e material particulado) durante a queda das gotas de chuva (Mohnen, 1988; Charson *et al.*, 1983).

A velocidade de remoção/conversão de poluentes pela fase líquida depende de uma série de fatores, entre os quais o tipo da espécie e a sua concentração no ar, tamanho, tempo de residência e temperatura das gotas de líquido, intensidade da radiação solar e do vento, pH do meio, cinética das reações entre as espécies entre outros (Manahan, 1999; Seinfeld, 1997; Wellburn, 1990).

O tempo de “vida” de uma espécie química na atmosfera depende do processo global de emissão/transporte/transformação/remoção, situando-se, tipicamente, entre frações de segundo e vários anos (Seinfeld, 1997; Gauri & Holdren, 1983). O transporte dos poluentes, dependendo das condições

meteorológicas e da altura das emissões dos poluentes, pode alcançar alguns quilômetros no sentido vertical e algumas centenas de quilômetros no sentido horizontal (Gaffney *et al.*, 1987).

As transformações químicas na atmosfera envolvem oxidações nas fases líquida e gasosa e reações fotoquímicas, muitas vezes favorecendo a remoção de espécies que teriam um tempo de residência maior na atmosfera, caso não participassem de processos reativos.

#### **1.4. CHUVA ÁCIDA**

A deposição ácida, conhecida popularmente como “chuva ácida”, vem sendo amplamente pesquisada, mas os estudos em campo, especialmente por redes de monitoramento perenes, se concentram, principalmente, nas regiões mais desenvolvidas do hemisfério norte. Os parâmetros mais investigados são o pH e a condutividade seguidos da avaliação do teor de ácidos sulfúrico e nítrico, mas há muitos estudos que consideram toda uma gama de cátions e ânions, e, em menor escala, investigações da complexidade e diversidade das substâncias presentes (inclusive as relacionadas com processos fotoquímicos) e suas transformações.

Na ausência de emissões antrópicas e de atividades naturais, como vulcanismo, a água de chuva limpa apresenta pH ao redor de 5,6 em função do equilíbrio com o CO<sub>2</sub> atmosférico (pressão parcial de 0,00035 atm à 25 °C) (Charlson *et al.*, 1982). Embora a precipitação ácida possa ser originada da emissão direta de ácidos (Seinfeld, 1997), grande parte dela é decorrente por poluentes atmosféricos secundários produzidos pela oxidação de certos gases emitidos para a atmosfera, provenientes de fontes naturais ou antrópicas, como o SO<sub>2</sub>, os óxidos de nitrogênio e os compostos orgânicos voláteis.

É sabido que os poluentes primários emitidos e secundários formados numa região podem ser transportados por massas de ar, ocasionando, por exemplo, chuvas ácidas a centenas de quilômetros de distância, eventualmente em outros países. Analisando-se o movimento dessas massas, verifica-se que há uma correlação entre a precipitação ácida e o movimento da massa de ar pelas regiões que mais emitem óxidos de nitrogênio e de enxofre (Pitts & Finlayson-Pitts, 2000).



### 1.4.1. Aspectos históricos da deposição ácida

O fenômeno conhecido como deposição ácida tem sido objeto de estudos e preocupações há, aproximadamente, três séculos (Briblecome, 1987; Cowling, 1982).

Na Inglaterra e Suécia, a presença de compostos de enxofre e espécies ácidas no ar já havia sido considerada em meados do século XVIII. A associação entre emissões de poluentes na atmosfera, principalmente da queima de carvão – principal fonte de energia industrial e aquecimento doméstico – e efeitos na vegetação e na saúde humana datam do mesmo século.

A observação dos nítidos efeitos da deposição ácida levou pesquisadores da Alemanha, Inglaterra e França a realizar estudos sistemáticos. Cabe ressaltar que a possível relação entre a fertilização do solo e os compostos de nitrogênio presentes na deposição ácida, provenientes da atmosfera, também foi considerada (Cowling, 1982).

O termo “chuva ácida” foi utilizado pela primeira vez na literatura em 1872 pelo pesquisador inglês Robert Angus Smith. Em seu tratado intitulado “*Air and Rain: The Begginings of a Chemical Climatology*”, o autor constatou que a química de precipitação atmosférica era influenciada pela combustão do carvão, decomposição da matéria orgânica, direção dos ventos, proximidade do mar, quantidade e frequência da chuva (Smith, 1872). Adicionalmente, esse trabalho traz protocolos experimentais para amostragem e análise de eventos de chuva e descrição sobre danos causados pela acidez da chuva em plantações e materiais.

Após a II Guerra Mundial, houve substancial aumento da produção de energia e alimentos, paralelamente a um acelerado desenvolvimento econômico, o que levou ao acréscimo significativo nas emissões de poluentes. Dentre os poluentes emitidos, o SO<sub>2</sub> é de particular importância por ter sido apontado como um dos responsáveis pela chuva ácida. No continente europeu, em função do aumento das atividades agrícolas, estima-se que a concentração de amônia na atmosfera dobrou entre 1970 e 1980 (Asman, 1988).

Nas regiões mais desenvolvidas do hemisfério Norte, redes de monitoramento foram implantadas na década de 50 para medições de poluentes tanto na fase gasosa da atmosfera quanto na fase líquida (Rossby & Egner, 1955; Ottar, 1978; Vermeulen, 1978; Barrie & Halles, 1984). Essas redes de monitoramento têm como objetivo o controle e a avaliação da qualidade das chuvas, além do estudo do impacto da deposição desses poluentes pela fase líquida. Estas redes confirmaram as melhorias alcançadas, por exemplo, com os programas de redução nos níveis de emissão de óxidos de enxofre (especialmente por dessulfurização do petróleo), como os conduzidos nos EUA pela EPA (*Environmental Protection Agency*). O declínio das concentrações de compostos de enxofre é observável tanto pelo SO<sub>2</sub> monitorado na fase gasosa como pelo ácido sulfúrico encontrado na chuva (site: <http://nadp.sws.uiuc.edu>). Entretanto, tal progresso não foi acompanhado com a diminuição dos níveis de emissão de ácido nítrico e outros componentes ácidos ou alcalinos.

No Brasil, os estudos sobre a composição química da atmosfera foram enfatizados na década de 80 (Forti & Moreira-Nordermann, 1988; Orsini *et al.*, 1986; Haag, 1985). Mesmo após mais de duas décadas de trabalho, ainda não foi estabelecida uma rede de monitoramento no país, concentrando-se os estudos sobre poluição atmosférica nos esforços de alguns pesquisadores. Na região metropolitana de São Paulo, a rede estatal CETESB vem, desde 1976, intensificando esforços para a melhoria da qualidade do ar através do monitoramento dos principais poluentes urbanos e lançando campanhas de ação preventiva. Dentre os resultados alcançados com este trabalho, destaca-se a sensível redução das emissões de SO<sub>2</sub> desde a década de 80, mantendo-se, atualmente, abaixo dos limites permitidos (CETESB, 2003).

Para a análise de deposição úmida, nenhuma rede telemática de monitoramento foi estabelecida. Dentre as possíveis razões pode-se citar que a caracterização química da água de chuva é mais laboriosa e dispendiosa, já que muitos analitos não podem ser determinados automaticamente nas estações da rede. Assim, apenas estudos esparsos tratando da composição da água de chuva de São Paulo podem ser encontrados na literatura (Forti & Moreira-Nordermann, 1990; Gutz *et al.*, 1993; Paiva *et al.*, 1997; Rocha *et al.*, 2003; Fornaro & Gutz., 2003; Leal *et al.*, 2004).

### 1.4.2. Considerações sobre a chuva ácida

A chuva é um excelente meio de remoção de poluentes da atmosfera, principalmente de espécies solúveis em meio aquoso. A distribuição de espécies entre as fases líquida e gasosa da atmosfera depende da solubilidade dos poluentes gasosos, a qual pode ser descrita pela constante de Henry (H). Para uma espécie X, com pressão parcial  $P_x$ , a constante de equilíbrio  $H_x$  é dada por:



Os gases mais solúveis apresentam constante de Henry da ordem de  $10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . A tabela 1.4.2.1. ilustra a constante de Henry para algumas espécies envolvidas nos processos de acidificação da atmosfera.

*Tabela 1.4.2.1.: Constante de Henry (H) para algumas espécies relacionadas à acidificação da atmosfera (extraída de Pitts & Finlayson-Pitts, 2000).*

espécie	H ( $\text{mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ )	Referência
O <sub>2</sub>	$1,3 \times 10^{-3}$	Loomis, 1928
NO <sub>2</sub>	$1,0 \times 10^{-2}$	Schwartz & White, 1983
O <sub>3</sub>	$1,3 \times 10^{-2}$	Briner & Perrottet, 1939
N <sub>2</sub> O	$2,5 \times 10^{-2}$	Loomis, 1928
CO <sub>2</sub>	$3,4 \times 10^{-2}$	Loomis, 1928
SO <sub>2</sub>	1,2	Sillén & Martell, 1964
HONO	49	Schwartz & White, 1981
HCHO	1,3	Betterton & Hoffman, 1988
NH <sub>3</sub>	62	Van Krevelen, 1949
HO <sub>2</sub> •	$3,0 \times 10^3$	Schwartz, 1984
PAN	5	Holdren, 1984
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$8,3 \times 10^4$	O'Sullivan, 1996
HOCH <sub>2</sub> OOH	$1,7 \times 10^6$	O'Sullivan, 1996

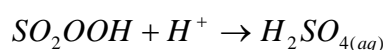
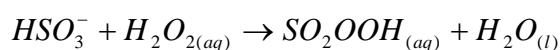
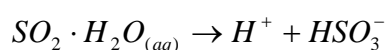
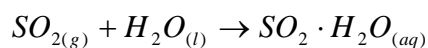
A água de chuva limpa apresenta pH ao redor de 5,6 em função do equilíbrio com o CO<sub>2</sub> da atmosfera. Essa espécie gasosa estabelece outros equilíbrios em meio aquoso, formando novas espécies:



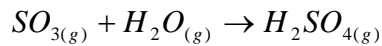
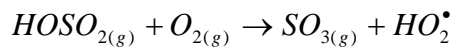
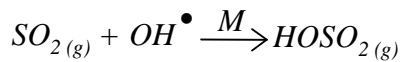
Em regiões submetidas à interferência humana, o aumento da acidez das chuvas é atribuído, principalmente, aos ácidos sulfúrico, nítrico e carboxílicos, mas a presença de concentrações menores de muitos outros ácidos, assim como de bases, tem sido reportada. Esses poluentes têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio e de enxofre, hidrocarbonetos e compostos que apresentam grupos carbonila, podendo ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na fase heterogênea da atmosfera (Mage *et al.*, 1996; Cowling, 1982).

As fontes naturais de compostos de enxofre são principalmente: atividades biológicas no solo, pântanos e oceanos. O *spray* marinho e o efeito do vulcanismo promovem a emissão de H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, OCS, sulfetos orgânicos – como (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S e (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – e SO<sub>2</sub> (Cardoso & Pitombo, 1992). A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte antrópica de emissão de compostos de enxofre, contribuindo com cerca de 70% das emissões totais dessas espécies (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Charlson & Rhode, 1982).

Uma vez emitido, o SO<sub>2</sub> gasoso pode ser oxidado, seja na fase gasosa, seja na fase líquida, originando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sulfatos. Muitos estudos vêm sendo realizados sobre os parâmetros que influenciam a oxidação de SO<sub>2</sub> na troposfera. Dentre esses fatores, destaca-se a umidade relativa do ar, a intensidade da radiação solar e a presença de espécies oxidantes. Em fase líquida ácida, pode prevalecer a oxidação do SO<sub>2</sub> por peróxido de hidrogênio, simplificada, pelas seguintes reações (Gunz & Hoffmann, 1990):

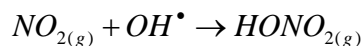


Na fase gasosa, o  $H_2SO_4$  forma-se, principalmente, pela oxidação do  $SO_2$  pelo radical hidroxil ( $OH^\bullet$ ) (Gaffney *et al.*, 1987; Stockwell *et al.*, 1983).



O  $H_2SO_4$  formado pode ser absorvido pelas gotas de água de chuva ou pode reagir com  $NH_3$ , sofrer deposição seca ou atuar como núcleo de condensação de vapor d'água (Seinfeld, 1997). A figura 1.4.2.1. resume os processos de emissão, oxidação e deposição de espécies de S(IV) e S(VI) na atmosfera.

As fontes naturais de  $NO_x$  incluem, principalmente, atividades por microorganismos no solo, queimadas naturais e descargas elétricas na atmosfera. As principais fontes antrópicas de  $NO_x$  são as industriais e os veículos automotores, como decorrência da queima de combustíveis em temperaturas elevadas. Devido à baixa solubilidade do  $NO_2$  em água, este é oxidado a  $HNO_3$ , preferencialmente, em fase gasosa (Seinfeld, 1997).

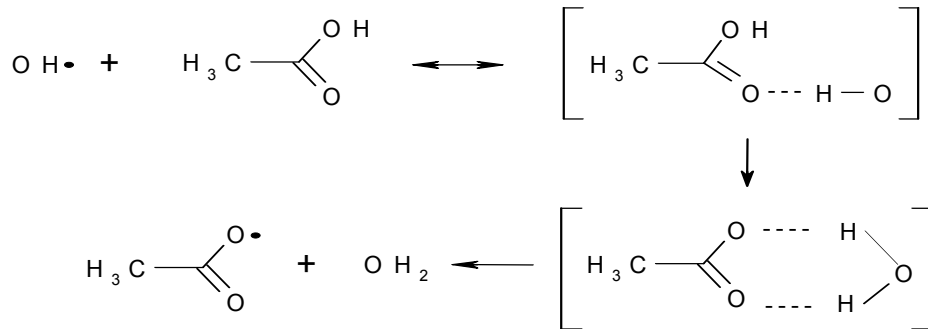


A figura 1.4.2.2. ilustra os processos de emissão, oxidação e deposição de óxidos de nitrogênio na atmosfera.

Enquanto o foco principal em estudos de chuva ácida se concentra nos ácidos sulfúrico e nítrico, um interesse crescente vem surgindo acerca da importância de ácidos orgânicos nas fases gasosa e líquida da atmosfera. Considera-se que essas espécies contribuem, em algumas regiões, com de 16 a 35% da acidez total das águas de chuva, sendo os mais abundantes ácidos fórmico ( $HCOOH$ ) e acético ( $CH_3COOH$ ), com pequena contribuição de ácidos de cadeia alifática e multifuncionais como o pirúvico ( $CH_3COCOOH$ ) e glioxálico ( $COOHCHO$ ) (Fornaro & Gutz, 2003; Souza & Carvalho, 1998; Khwaja, 1995).

Os ácidos carboxílicos são emitidos para a atmosfera por fontes antrópicas (queima de combustível fóssil, queimadas provocadas e incineração

de matéria orgânica), naturais (biossíntese de bactérias, fungos, insetos e plantas) e por reações fotoquímicas de poluentes primários (Souza *et al.*, 1998). Essas espécies podem ser removidas por deposição seca, úmida ou pela reação com radicais OH•, dada por:



Assim, esses ácidos orgânicos, dada suas elevadas constantes de Henry, são comumente encontrados na chuva, nuvens, neblina e orvalho.

Em regiões densamente urbanizadas e industrializadas, com altas taxas de emissão de óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, o pH das chuvas ácidas pode chegar a valores inferiores à 4,5 e, em regiões e condições críticas, até mesmo 2,0.

Universalmente, adota-se a medição de pH de amostras de chuva coletadas pelas amplas redes de monitoramento espalhadas pelo mundo para avaliar o caráter ácido da deposição úmida. Há que se ressaltar que essa avaliação tem utilidade limitada, vez que pHs próximos de 5,6 não necessariamente correspondem a “chuvas limpas”, pois os poluentes ácidos podem estar sendo mascarados pela presença de compostos alcalinos como o amônio (Murano *et al.*, 1998) ou carbonato de cálcio. A prevalência de poluentes alcalinos na troposfera pode resultar na formação de chuvas alcalinas (pH superior à 7,0), situação relativamente pouco freqüente.

Os danos causados pela chuva ácida atingem desde ecossistemas terrestres e aquáticos até a construção civil (Graham & Tratman, 1983).

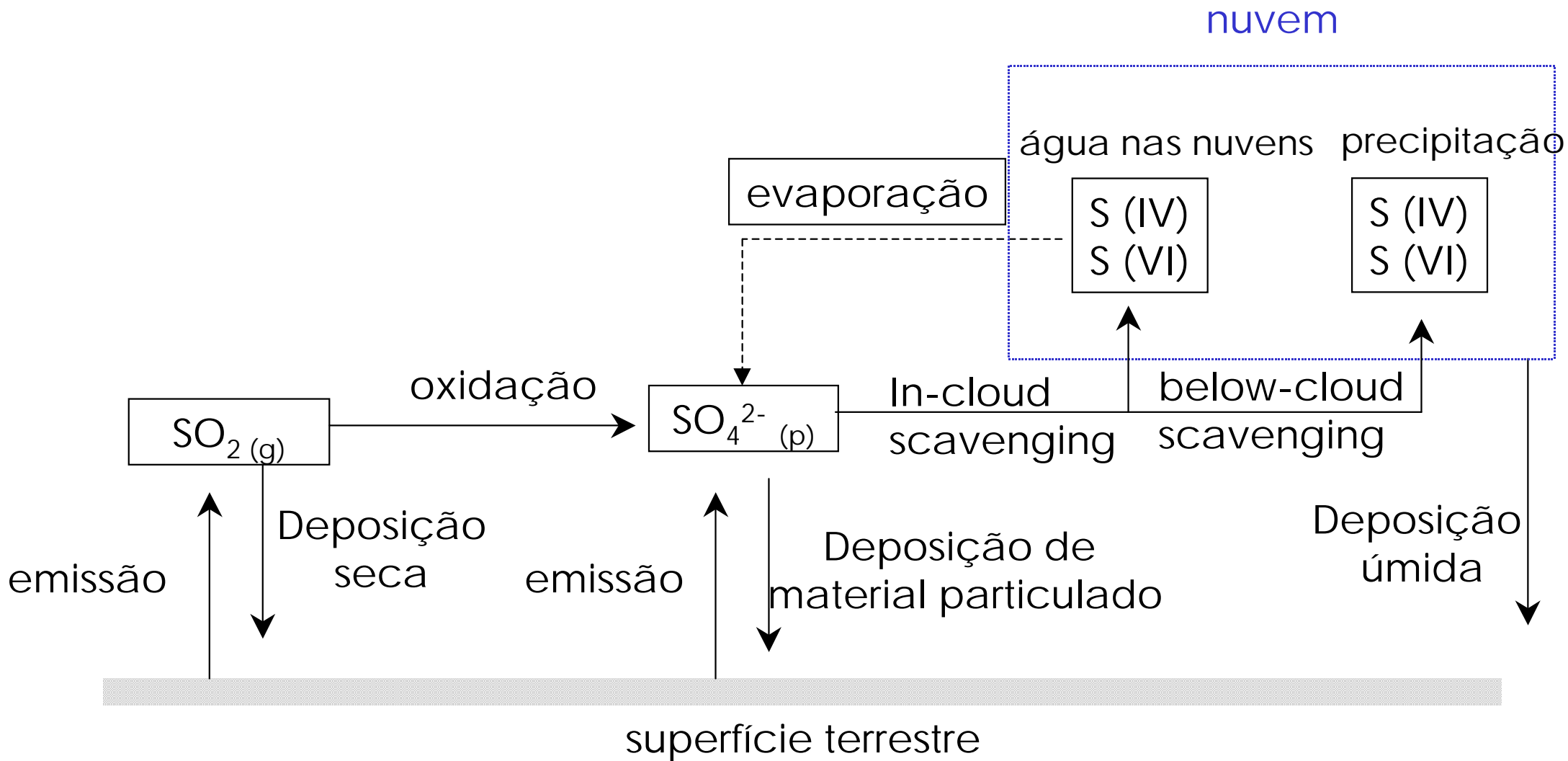


Figura 1.4.2.1: Processos de emissão, transporte, transformação e remoção de espécies de S(IV) da atmosfera. (adaptado de Pitts & Finlayson-Pitts, 2000)

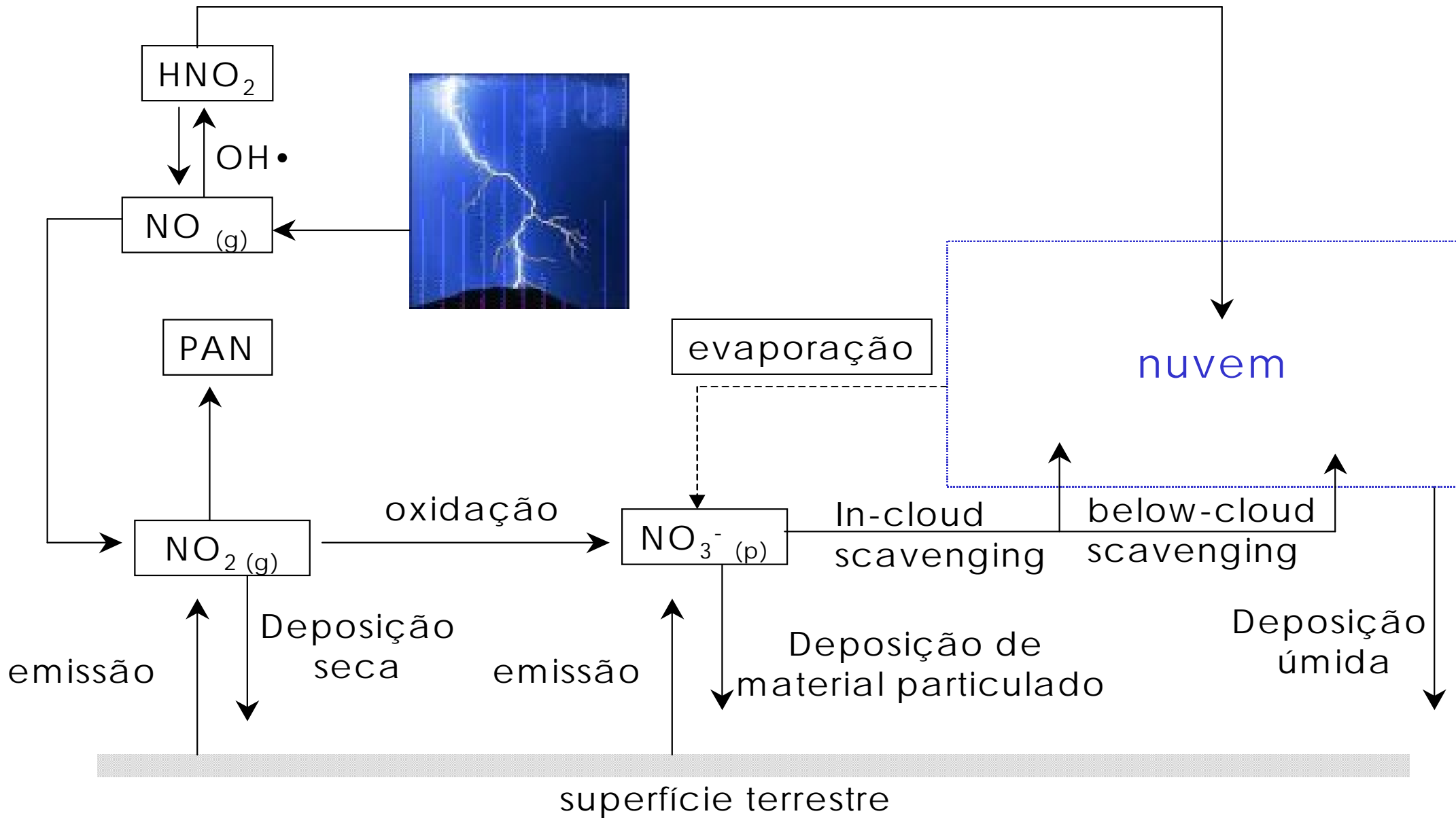


Figura 1.4.2.2: Processos de emissão, transporte, transformação e remoção de NO<sub>x</sub> da atmosfera. (adaptado de Pitts & Finlayson-Pitts, 2000)



## CAPÍTULO II – JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

## 2.1. JUSTIFICATIVAS

Como foi visto na introdução, o aumento da acidez na atmosfera, em regiões submetidas à interferência humana, deve-se, principalmente, aos ácidos sulfúrico, nítrico, carboxílicos e outros em menor concentração. Esses poluentes têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio e de enxofre, hidrocarbonetos e compostos com grupo carbonila, podendo ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na fase heterogênea da atmosfera.

Em decorrência dos efeitos causados pela deposição ácida, pesquisas são realizadas para melhor compreender os processos de formação dos ácidos na atmosfera, seus precursores, fontes de emissão, bem como as fontes e os processos que envolvam a participação de espécies oxidantes.

Como a chuva contribui de forma significativa para a remoção de muitos poluentes da troposfera, sua composição depende diretamente das emissões antrópicas em regiões altamente urbanizadas, das características naturais da região (vegetação, solo, clima etc) e das condições meteorológicas (direção dos ventos, fluxo de chuva, diferenças sazonais, massas de ar etc.). Os impactos ambientais ocasionados pela chuva ácida são significativos em diversas regiões do planeta.

Dada a importância da química da precipitação atmosférica, criaram-se programas de monitoramento envolvendo redes de amostragem cobrindo um ou mais países na Europa e América do Norte, obtendo-se avaliações da composição química das águas de chuva e seus efeitos a diferentes ecossistemas (Ulrich *et al.*, 1980). Posteriormente, países asiáticos como o Japão, China e Índia começaram a reunir esforços e divulgar resultados de suas pesquisas sobre precipitação ácida (Fornaro, 2002). No Brasil, há publicações sobre algumas regiões como Amazônia (Williams & Fisher, 1997), no interior e na região metropolitana de São Paulo (Moraes *et al.*, 2003, Rocha *et al.*, 2003, Fornaro & Gutz, 2003) e em outros grandes centros urbanos como Belo Horizonte, Rio de Janeiro e Porto Alegre.

Universalmente, adota-se a medição do pH das amostras de chuva coletadas pelas redes de monitoramento de poluentes, mais densas no hemisfério norte, para avaliar a acidez dos eventos de chuva. Espécies

alcalinizantes presentes na amostra podem mascarar o real teor de ácidos presentes na amostra. Dessa forma, medição complementar da condutividade auxilia na caracterização das amostras por revelar se o conteúdo iônico se encontra normal ou aumentado. Todavia, ácidos fracos ou outras espécies não dissociadas, como aldeídos, continuam não sendo reveladas por esses simples processos de medição comumente realizados.

Naturalmente, a análise química mais detalhada de águas de chuva, tanto de componentes inorgânicos como orgânicos, inclusive de espécies transientes está ao alcance da ciência da química analítica, inclusive para componentes traço. Porém, a necessidade de preservação e transporte das amostras para laboratórios centrais e o dispêndio de tempo e de recursos humanos e financeiros tornam impraticável a aplicação rotineira de todo o arsenal de técnicas analíticas capazes de prover informações relevantes. Assim, só em programas especiais, de duração e abrangência limitada, se realiza a caracterização mais completa possível das amostras, enquanto que, para as grandes redes operadas ininterruptamente, ainda se procura melhorar as soluções de compromisso, razão pela qual se prossegue a busca por técnicas robustas, rápidas, aplicáveis em campo e/ou de baixo custo para um elenco crescente de espécies químicas prioritárias.

Com relação às técnicas instrumentais preferidas nos estudos mais abrangentes de caracterização da precipitação atmosférica, via de regra, determinam-se os ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , formiato e acetato) por cromatografia de íons (CI), os cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) por CI ou espectrofotometria de absorção ou emissão atômica, sendo que o pH é determinado por potenciometria com eletrodo de vidro combinado e a condutividade é medida, tipicamente, a 1 kHz com eletrodos em contato com a amostra.

A eletroforese capilar de zona (*capillary zone electrophoresis* – CZE) vem surgindo como alternativa bastante efetiva para a análise de íons em amostras ambientais por depender de instrumentação mais simples (sem bombas de alta pressão ou colunas caras), requerer menor volume de amostra, gerar menos resíduos e ser mais rápida (Li, 1992). No atual estágio de desenvolvimento, os limites de detecção e a reprodutibilidade da CZE ainda deixam a desejar frente aos proporcionados pela CI, se bem que são

suficientes para muitas aplicações ambientais, inclusive análise de água de chuva (Fornaro & Gutz, 2003)

Mesmo com custo de implantação e operação mais acessível que a CI, a CZE, ainda assim, é muito menos acessível que as técnicas clássicas da potenciometria e da condutometria, cujos equipamentos estão disponíveis em praticamente qualquer laboratório. Assim, quando não são imprescindíveis a identificação e quantificação de cada espécie, sendo suficiente a avaliação mais exata da acidez/basicidade total das amostras, as clássicas titulações potenciométricas e condutométricas poderiam servir como solução de compromisso.

Essas titulações só não são mais amplamente utilizadas para a análise de amostras de água de chuva devido à baixa concentração dos analitos tituláveis, da ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> nessas amostras. Essa faixa de concentração é bem inferior à da prática cotidiana das titulações potenciométricas e condutométricas (tipicamente no intervalo de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), resultando em curvas com inflexões (ou intersecções) pouco definidas ou mesmo imperceptíveis, quando há vários componentes tituláveis em baixa concentração na amostra. Os métodos de linearização de curvas de titulação potenciométricas, como o pioneiro procedimento de Gran e as versões mais aperfeiçoadas que o sucederam, permitem estender a aplicabilidade da potenciometria a concentrações menores. Todavia, são deficientes para a determinação de vários componentes em água de chuva e pouco usados para este propósito (Fillion *et al.*, 1999; Vasjari *et al.*, 2000).

A quimiometria oferece alternativas mais sofisticadas para a resolução das inflexões pouco nítidas de curvas de titulação potenciométrica de soluções muito diluídas, destacando-se o emprego de métodos de regressão não-linear (RNL) multiparamétrica. Métodos de RNL já se encontram implementados em programas computacionais especializados, disponíveis comercialmente, poupando o químico analítico de escrever o *software* necessário.

O uso da condutometria como ferramenta analítica teve seu auge em meados do século passado. Para conferir seletividade à condutometria, pode-se recorrer a reações químicas em procedimentos de titulação, ou adicionar métodos prévios de separação dos analitos iônicos. Assim, vêm encontrando

emprego crescente os detectores universais para Cl e, graças a aperfeiçoamento instrumental recente (Fracassi & do Lago, 1998), para CZE.

As titulações condutométricas continuam encontrando aplicação, principalmente como complemento às titulações potenciométricas em estudos de formação de complexos ou na caracterização de ácidos polifuncionais como os ácidos húmicos.

Como não há dificuldade experimental em coletar, simultaneamente, dados de condutividade e pH ao longo de titulações ácido-base, desde que o meio não contenha alta concentração de eletrólitos não tituláveis, resulta interessante investigar até que ponto se pode extrair informações complementares das medidas condutométricas em adição às provenientes da potenciometria, ao examinar águas de chuva. Ressalte-se que métodos quimiométricos de RNL multiparamétrica não foram ainda considerados para extrair mais informações de curvas de titulação condutométrica.

## 2.2. OBJETIVOS

Monitorar eventos de chuva coletando amostras através de dispositivo automático, já operante no laboratório (Fornaro *et al.*, 1993) e proceder a medidas de pH e condutividade.

Aperfeiçoar e aplicar o método de titulação potenciométrica com regressão não linear multiparamétrica (TP-RNL) para a análise de curvas de titulação simuladas e provenientes de amostras sintéticas ou reais de água de chuva.

Investigar a viabilidade do método de titulação condutométrica com regressão não linear multiparamétrica (TC-RNL) como uma ferramenta auxiliar na determinação de espécies ácidas/básicas em sistemas simulados e amostras sintéticas e reais de água de chuva.

Explorar a potencialidade da eletroforese capilar de zona com detecção condutométrica sem contato (*contactless conductivity detection* – CZE-CCD) na determinação de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) e ânions majoritários ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) nas amostras de água de chuva coletadas.

Utilizar cromatografia de íons (CI) como técnica independente e amplamente aceita, para efeito de comparação com a CZE-CCD.

Desenvolver metodologia para a determinação de  $\text{HCO}_3^-$  por CZE-CCD e comparar os resultados obtidos com os estimados por titulações potenciométricas e condutométricas das amostras.

Verificar a compatibilidade dos resultados, para as espécies ácidas/básicas, majoritárias estimados pelas técnicas TP-RNL, TC-RNL, CZE-CCD e CI para um conjunto de amostras de água de chuva coletadas.

CAPÍTULO III – PARTE  
EXPERIMENTAL

### 3.1. SOLUÇÕES E REAGENTES

#### 3.1.1. Titulações potenciométricas e condutométricas

Para as titulações, utilizou-se como titulante  $\text{Ca(OH)}_2$ , preparado com reagente de PA e água deionizada e padronizado, previamente, com hidrogenoftalato de potássio padrão primário. Essa base foi preferida em relação ao NaOH por auxiliar na minimização dos efeitos do  $\text{CO}_3^{2-}$  no sistema, já que forma um sal insolúvel de  $\text{CaCO}_3$ . O reagente foi estocado em frasco de vidro (impermeável ao  $\text{CO}_2$ ) contendo, internamente, um frasco de polietileno (resistente ao ataque do hidróxido). Entretanto, a padronização do titulante foi feita periodicamente devido à lenta precipitação do carbonato de cálcio, diminuindo a concentração efetiva de  $\text{OH}^-$  adicionada ao sistema durante a titulação.

Para os estudos utilizando amostras sintéticas de água de chuva, prepararam-se soluções estoque  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  dos ácidos clorídrico, sulfúrico, fórmico e acético, além de uma solução na mesma concentração de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . As soluções foram preparadas adequadamente, em balões volumétricos previamente aferidos, utilizando água recém deionizada para completar o volume. Os estoques foram armazenados em frascos de polietileno e deixados sob refrigeração em ambiente limpo.

Os ácidos foram padronizados com NaOH ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) previamente titulado com padrão primário de hidrogenoftalato de potássio dessecado por 1 hora em estufa à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . A solução de  $\text{NH}_4^+$  foi preparada através de pesagem adequada do sal dessecado em estufa à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

As amostras sintéticas foram preparadas a cada dia de trabalho por pipetagem de volume adequado das soluções estoque, em balões volumétricos; o volume final completado com água recém deionizada para minimizar efeitos da dissolução de  $\text{CO}_2$  no sistema.



### **3.1.2 Determinação de cátions em amostras de água de chuva por CZE-CCD**

Os eletrólitos de corrida foram preparados diariamente a partir de soluções estoques dos componentes armazenadas em freezer. A determinação de cátions foi feita em tampão de ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico (MES) 20 mmol L<sup>-1</sup>, histidina (His) 20 mmol L<sup>-1</sup> e éter cora 18-crown-26 2,5 mmol L<sup>-1</sup>. O aditivo éter coroa foi utilizado para complexar o K<sup>+</sup>, reduzindo sua mobilidade efetiva, impedindo sua sobreposição ao pico do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

O capilar foi condicionado antes de cada ciclo de análises com fluxo constante de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 15 minutos e, pelo mesmo período, com água deionizada e tampão de corrida. Posteriormente, aplicou-se a alta tensão de 20 kV até a estabilização da linha base e do sinal de condutância.

Para a quantificação dos íons de interesse utilizou-se o método do padrão interno, sendo adicionado os íons Li<sup>+</sup> para a determinação de cátions nas amostras de água de chuva analisadas.

Todos os reagentes utilizados para a preparação das soluções eram de grau analítico, marca Merck ou Aldrich.

### **3.1.3. Determinação de ânions em amostras de água de chuva por CZE-CCD**

Para os ânions, a separação foi realizada recorrendo-se a tampão MES/His 20 mmol L<sup>-1</sup> acrescido de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) como modificador de fluxo eletroosmótico.

O capilar foi condicionado antes de cada ciclo de análises com fluxo constante de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 15 minutos e, pelo mesmo período, com água deionizada e tampão de corrida. Posteriormente, aplicou-se a alta tensão de 25 kV até a estabilização da linha base e do sinal de condutância.

Para a quantificação dos íons de interesse utilizou-se a técnica de padrão interno, sendo adicionado o lactato para a determinação de ânions nas amostras de água de chuva analisadas.

### 3.1.4. Determinação de $\text{HCO}_3^-$ por CZE-CCD

Um aperfeiçoamento para a determinação de ânions é proposto; testes realizados com eletrólito de corrida contendo ácido N-tris(hidroximetil) metil-3-aminopropanosulfônico (TAPS) e tris-(hidroximetil) aminometano (Tris), acertando adequadamente a 8,0 o pH do sistema, demonstraram que é possível identificar sinais para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ . A análise foi procedida utilizando-se um tampão Tris 20  $\text{mmol L}^{-1}$ , TAPS 20  $\text{mmol L}^{-1}$  e CTAH (hidróxido de cetiltrimetil amônio) 0,2  $\text{mmol L}^{-1}$  como modificador de fluxo eletrosmótico.

O CTAH foi preparado eluindo-se uma solução estoque 20  $\text{mmol L}^{-1}$  em CTAB por uma pequena coluna contendo resina de troca aniônica. A coluna foi lavada com volumes conhecidos de água deionizada para a completa eluição do CTAH formado.

Os sais para o preparo dos padrões foram previamente dessecados em estufa à 110 °C por 1 hora. O tampão de corrida e as misturas-padrão foram preparados diluindo-se adequadamente soluções estoque 100  $\text{mmol L}^{-1}$ , preparadas com água recém deionizada (18  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ ).

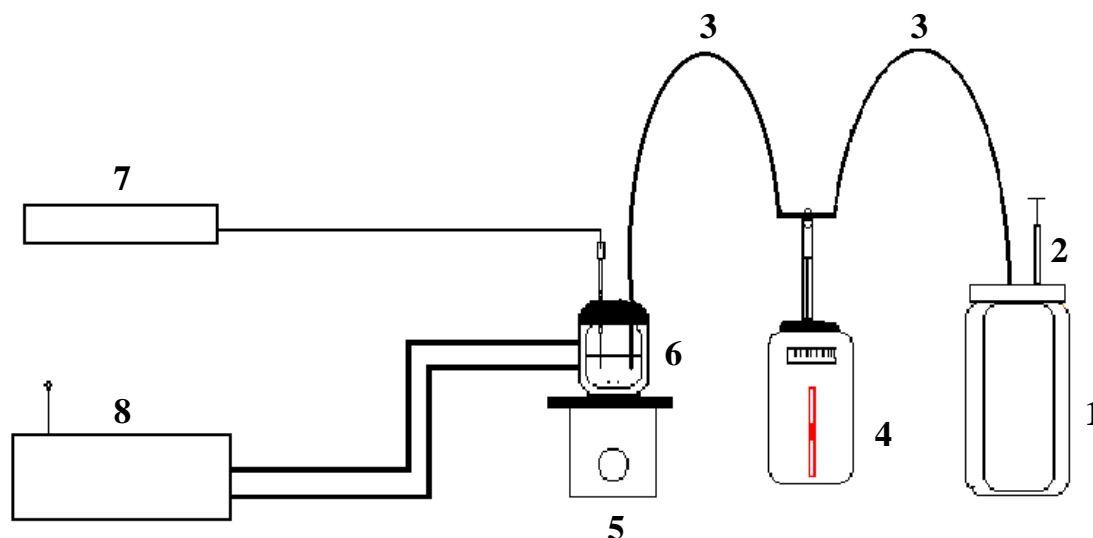
Para a análise de  $\text{HCO}_3^-$ , uma série de padrões foi preparada a partir de uma solução estoque de  $\text{CaCO}_3$  saturada (estimada como sendo 67  $\mu\text{mol L}^{-1}$  a  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). As diluições para o preparo dos padrões foram realizadas em ambiente termostaticado a 25 °C para que se mantivesse a concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  livre na solução estoque e não afetasse a concentração final após a diluição. Além disso, foi necessário fazer brancos do tampão de corrida e da água deionizada utilizada no preparo das soluções e descontar os valores estimados do sinal para bicarbonato em cada padrão e amostra.

## 3.2. INSTRUMENTAÇÃO

### 3.2.1. Titulações potenciométricas

As medidas potenciométricas foram feitas com auxílio de um pH-metro Quimis® modelo Q400 M ½ - com precisão de 0,001V - acoplado a um eletrodo

combinado de vidro do tipo QA-338-ECV previamente calibrado com tampões Sigma<sup>®</sup> certificados para pH 4,7 e 10. Uma bureta de pistão, com capacidade para 10 mL (e precisão de 0,005 mL), foi utilizada para fazer as adições de titulante. Todas as titulações foram feitas utilizando uma célula de vidro termostaticada à  $(25,0 \pm 0,1)$  °C com auxílio de um banho do tipo Formatemp Bath & Flow<sup>®</sup>. A figura 3.2.1.1 mostra um esquema da montagem utilizada para as titulações.



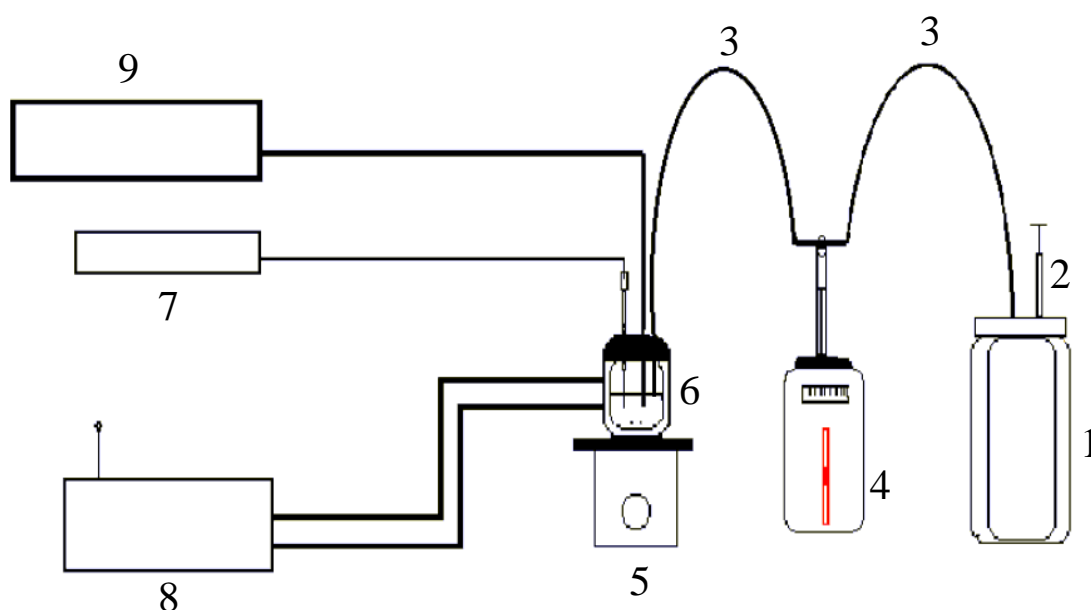
*Figura 3.2.1.1.:* Esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas; 1- frasco de titulante, 2- seringa contendo NaOH para filtragem do CO<sub>2</sub> do ar, 3- capilares de sílica, 4- bureta de pistão de 10 mL, 5- agitador magnético, 6- célula de vidro contendo o eletrodo, 7- pH-metro acoplado a eletrodo combinado de vidro, 8- banho termostático.

Procura-se manter a célula de titulação protegida da entrada de ar para se minimizar a interferência de CO<sub>2</sub> no sistema. Por ser o titulante mais vulnerável ao CO<sub>2</sub>, emprega-se uma tubulação de sílica (pedaço de coluna capilar de CG) para a interligação do reservatório de titulante com a bureta e desta a célula.

Todas as titulações são realizadas, sob convecção, com medidas de pH após cada adição de titulante.

### 3.2.2. Titulações condutométricas

As titulações condutométricas foram realizadas, simultaneamente, às potenciométricas. Dessa forma, no mesmo sistema montado, adaptou-se um condutivímetro Micronal B330 calibrado com solução de  $\text{KCl } 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,14 \text{ S cm}^{-1}$ ). Após a adição de uma alíquota de titulante – em geral da ordem de 5 ou 10  $\mu\text{L}$  – esperava-se 30 segundos para a estabilização do sistema e era feitas as medidas de condutância e de pH do sistema. A figura 3.2.2.1. mostra um esquema da montagem utilizada para as titulações.



*Figura 3.2.2.1.:* Esquema da aparelhagem utilizada nas titulações condutométricas; 1- frasco de titulante, 2- seringa contendo NaOH para filtragem do  $\text{CO}_2$  do ar, 3- capilares de sílica, 4- bureta de pistão de 10 mL, 5- agitador magnético, 6- célula de vidro contendo os eletrodos, 7- pHmetro acoplado a eletrodo combinado de vidro, 8- banho termostático, 9- condutivímetro.

### 3.2.3. Determinação de íons em amostras de água de chuva por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato

Neste trabalho, as determinações por CZE-CCD foram dirigidas aos principais cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Num aperfeiçoamento da metodologia de análise, determinou-se também a concentração de  $\text{HCO}_3^-$  nas amostras de chuva.

O equipamento de CE foi construído no laboratório; os detalhes de construção e do instrumento podem ser encontrados na literatura (Fracassi E do Lago, 1998). Um desenho esquemático simplificado do equipamento encontra-se na figura 3.2.3.1.

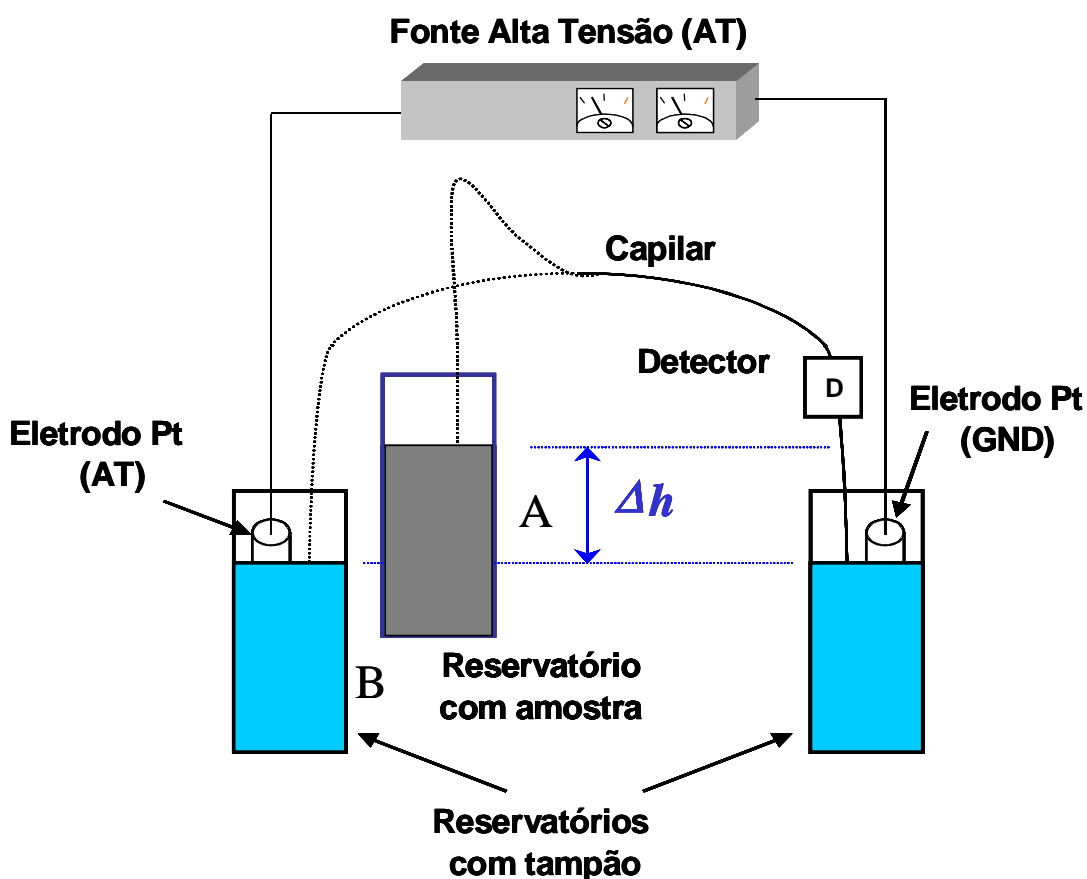


Figura 3.2.3.1.: Esquema do aparelho de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato. A posição A representa a etapa de introdução hidrodinâmica de amostra (frasco de amostra elevado, fonte desligada). A posição B corresponde à de separação eletroforética (frasco de tampão no lugar da amostra, fonte ligada). D corresponde ao detector condutométrico sem contato com a solução.

As análises foram procedidas utilizando-se capilar de sílica fundida com 70 cm de comprimento e 75  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno. Durante a etapa de introdução da amostra, a extremidade esquerda do capilar é introduzida temporariamente no reservatório contendo a amostra. A injeção é promovida por ação da gravidade, mediante desnivelamento de 10 cm por 40 s. Todas as separações foram feitas sob uma diferença de potencial de 20 kV entre as extremidades do capilar. Para cátions, a polaridade mais negativa foi aplicada na extremidade direita, próximo ao detector; para os ânions a polaridade foi invertida.

Os dois anéis paralelos do detector têm uma separação de 1 mm e envolvem o capilar 60 cm após o ponto de injeção; um anel é excitado com frequência de 600 kHz enquanto o outro é conectado ao circuito amplificador/retificador terminando em um conversor analógico/digital de uma placa PCL 711 (Advantech), conectado a um microcomputador. Os eletroferogramas são registrados no monitor em tempo real e armazenados para posterior integração dos sinais. A integração melhora a precisão em comparação com a altura dos picos e foi feita utilizando-se o software Origin<sup>®</sup> 5.0 da Microcal.

#### **3.2.4. Determinação de ânions em amostras de água de chuva por cromatografia de íons**

As análises cromatográficas foram efetuadas com sistema cromatográfico Metrohm modelo 761 com detecção condutométrica. O controle da instrumentação, assim como o tratamento dos dados analíticos, foi efetuado com auxílio do *software* Metrohm 761 V 1.1.

Utilizou-se coluna de separação aniônica modelos A Supp 4 (250 x 4 mm), com solução eluente de 1,8  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 1,7  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$ , e A Supp 5 (250 x 4mm) com eluente 4,0  $\text{mmol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  em  $\text{NaHCO}_3$ . A vazão da solução eluente era de 1  $\text{mL min}^{-1}$ .

Para evitar a formação de indesejáveis bolhas de ar no interior do percurso analítico, o eluente foi previamente degaseificado durante 10 minutos, sob agitação e com auxílio de uma bomba de vácuo.

A calibração do equipamento foi feita com a injeção em triplicata de soluções padrão preparadas instantes antes do uso, contendo todos os ânions de interesse ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) nas concentrações de 5, 10 ou  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Para localizar a posição dos sinais nos cromatogramas, adicionou-se  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{NO}_2^-$  e de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  a um dos padrões, mas optou-se por não quantificar essas espécies devido às suas baixíssimas concentrações nas amostras.

A concentração de íons de algumas amostras de água de chuva coletadas no IQ-USP foi analisado em equipamento alocado pela FAPESP ao prof. Jairo Pedrotti na Universidade Presbiteriana Mackenzie.

### 3.3. AMOSTRAGEM DE ÁGUA DE CHUVA

As amostras de água de chuva utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram coletadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O local está aproximadamente a  $46^\circ 43' \text{ W}$  e  $23^\circ 34' \text{ S}$ , a 750 m de altitude e aproximadamente 45 km da costa, na região metropolitana de São Paulo. O clima da região metropolitana de São Paulo possui invernos frios e secos e verões quentes e úmidos. A precipitação anual é em torno de 1500 mm, sendo mais intensa de outubro até o fim de março, quando o verão termina. A dispersão dos poluentes é mais favorável entre setembro e abril quando o clima mostra grande instabilidade na região sudeste, devido aos sistemas frontais que vêm do sul do continente e convecções tropicais.

Amostras de água de chuva foram coletadas de janeiro a dezembro de 2002 e de janeiro a maio de 2004. Para tanto, utilizou-se um coletor automático desenvolvido anteriormente dentro do mesmo grupo de pesquisa (Fornaro et al., 1993). Um esquema do coletor pode ser visto na figura 3.3.1.

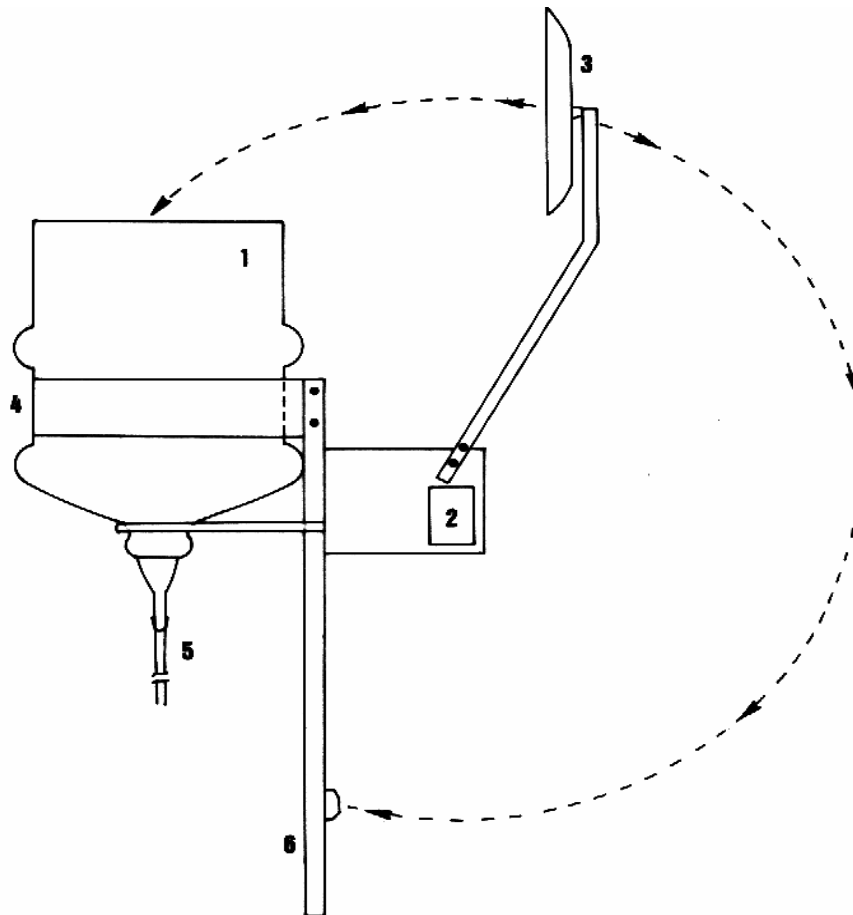


Figura 3.3.1.: Coletor automático para deposição úmida; 1- funil de policarbamato, 2- motor, 3- tampa articulada, 4- cinto de fixação, 5- tubo de teflon para escoamento das amostras, 6-haste metálica.

O dispositivo de amostragem foi instalado num mastro cerca de 1,5 m acima do telhado do edifício do laboratório e aproximadamente 8 m acima do nível do solo. As amostras são conduzidas até o laboratório por um tubo de PTFE e armazenadas em frascos de polietileno, previamente lavados com solução detergente não-iônica, e abundantemente enxaguado com água deionizada.

Após a coleta, as amostras foram divididas em diversas alíquotas e estocadas em frascos de polietileno devidamente limpos. Quando não prontamente analisadas, as alíquotas são congeladas a uma temperatura de aproximadamente  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  em *freezer* utilizado apenas para armazenagem de amostras ambientais. No primeiro ciclo de análises, um total de 54 amostras foi coletado e, no segundo ciclo, 11 amostras.



**CAPÍTULO IV – APERFEIÇOAMENTO DE  
MÉTODO DE REGRESSÃO NÃO-LINEAR  
MULTIPARAMÉTRICA PARA A ANÁLISE DE  
CURVAS DE TITULAÇÃO  
POTENCIOMÉTRICA (TP-RNL)**

#### **4.1. ASPECTOS GERAIS DAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS**

As titulações ácido/base potenciométricas, realizadas com auxílio de potenciômetro provido de eletrodo de vidro combinado, são utilizadas universalmente para a quantificação de um ou dois componentes ácidos e básicos em uma diversidade de amostras. Análise mais detalhada dos dados estende a aplicabilidade destas titulações à determinação da composição de sistemas contendo múltiplos componentes (Clarke & Cahoon, 1987) ou de ácidos polifuncionais (Meloun & Plurahova, 2000), permitindo também a determinação das constantes de equilíbrio envolvidas, inclusive de formação de complexos entre as bases (desprotonadas) e íons metálicos (Merkoçi & Maccá, 1994).

No caso de águas de chuva, as clássicas titulações potenciométricas já oferecem informações mais ricas que a simples medição de pH sobre o comportamento ácido-base das amostras. Possivelmente, só não são mais amplamente empregadas porque, devido à presença de várias espécies tituláveis, todas em baixa concentração (da ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), as curvas não apresentam inflexões visíveis.

Na prática cotidiana das titulações potenciométricas trabalha-se, tipicamente, na região de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, preferencialmente com não mais que 2 ou 3 espécies tituláveis. Todavia, lançando-se mão de poderosos métodos quimiométricos de regressão, hoje facilmente praticáveis em microcomputadores, pode-se extrair informações úteis mesmo de curvas tão desfavoráveis como as de água de chuva.

#### **4.2. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA A RESOLUÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**

Muitos métodos quimiométricos podem ser utilizados para determinar o ponto final de uma titulação. O procedimento comum de derivar a curva de titulação e determinar as inflexões é bastante simples e facilitado com o auxílio de um computador (Kraft, 2003). Entretanto, na região da inflexão das curvas de titulação potenciométrica, via de regra, dispõe-se de um número reduzido de

medições afetadas de maior dispersão devido ao menor tamponamento do sistema (Merkoçi & Maccá, 1994); dispersão esta amplificada ao se recorrer aos procedimentos derivativos.

Métodos baseados em procedimentos de linearização têm sido sugeridos na literatura para estender a aplicabilidade das titulações potenciométricas a regiões de baixa concentração e/ou a sistemas com elevado número de espécies tituláveis ou ácidos polifuncionais sem, no entanto, alcançar grande êxito. Alguns métodos de regressão não-linear também podem ser encontrados na literatura mas, em geral, são bastante laboriosos e empregam equações complexas, além de utilizar programas computacionais não disponíveis comercialmente.

#### **4.2.1. Métodos de regressão linear**

A linearização de curvas de titulação constitui uma maneira de se transformar o formato sigmoidal das curvas potenciométricas em um novo gráfico de interpretação mais simples. Para tanto, recorre-se a transformações dos dados experimentais (pH e volume de titulante adicionado, por exemplo) em funções que proporcionam a linearização das curvas ou de parte delas (Midgley & McCallum, 1984).

Os gráficos lineares têm a vantagem de apresentar um perfil que ressalta erros experimentais ou desvios de linearidade ocasionados, por exemplo, por substâncias diferentes daquelas esperadas no sistema ou por erros no processo de calibração do eletrodo (Masini et al., 1998).

Na literatura, é possível verificar procedimentos de linearização bastante simples para o tratamento de dados de titulações potenciométricas. Muitos programas computacionais e procedimentos gráficos foram desenvolvidos com base em equações de reta obtidas pelo rearranjo, transformação ou simplificação da equação que leva em conta os equilíbrios que regem o perfil de uma curva de titulação (dependência do pH medido a cada adição de titulante).

O método de linearização mais conhecido e amplamente utilizado é o de Gran (Gran, 1952). A função de Gran original foi desenvolvida para tratar dados de titulações potenciométricas envolvendo reações não-quantitativas. O

emprego desse método de linearização permite o uso de dados de pH em um certo volume de titulante adicionado antes (ou após) o ponto estequiométrico, mas requer o conhecimento das constantes de dissociação (ou, ao menos, estimativas) das espécies envolvidas no sistema (Gran, 1952; Tasic & Klofutar, 1998). A maior aplicação do método de Gran envolve a determinação da concentração de ácidos fracos em sistemas diluídos (Masini, 1994; Godinho, 1998), como são as amostras de água de chuva (Fillion et al., 1999; Vasjari et al., 2000).

Um aperfeiçoamento desse recurso de linearização de curvas de titulação potenciométrica se faz utilizando a função modificada de Gran (Masini & Rigobello-Masini, 2001; Maccá et al., 1995), derivada de um rigoroso balanço carga-massa do sistema em estudo. Entre as aplicações deste método destaca-se a caracterização de sítios ionizáveis em ácidos húmicos (Neves et al., 2003).

Outros métodos de linearização mais elaborados têm sido propostos para a análise de curvas de titulação potenciométrica, tais como a função de Scott (Scott, 1961), de Lineweaver-Burk (Piffaut et al., 1991) e de Scatchard (Scatchard, 1949). Entretanto, para alguns tipos de amostras analisados, observa-se grande desvio de linearidade durante o processo de regressão, principalmente para sistemas muito complexos, com muitos grupos tituláveis. A maior aplicabilidade destes métodos de linearização está na determinação de grupos ácidos e básicos em ácidos polifuncionais (Clarke & Cahoon, 1987; Meloun & Plurahova, 2000) e no estudo de formação de complexos (Rey et al., 1995; Riggle & Wandruska, 2002).

#### **4.2.2. Métodos de regressão não linear**

Uma alternativa mais sofisticada para a resolução das inflexões pouco nítidas de curvas de titulação potenciométrica oriundas de soluções muito diluídas é o emprego de equações de regressão não linear (RNL). As RNLs têm algumas vantagens em relação às regressões lineares, já que não necessitam de uma relação linear entre a ação realizada no sistema e a resposta retornada. Entretanto, podem exigir o desenvolvimento de equações

complexas e o uso de programas computacionais menos acessíveis e que podem apresentar problemas de convergência quando as estimativas iniciais são muito incorretas.

Para a realização de um método de análise por RNL, alguns procedimentos devem ser seguidos:

- Inicialização do sistema de variáveis da equação definida; o programa computacional não é capaz de determinar o melhor ajuste sem um bom grupo de valores de partida;
- Construção de uma curva a partir dos valores iniciais e cálculo da soma dos quadrados dos desvios (dada pela soma dos quadrados das distâncias verticais dos pontos da curva);
- Ajuste das variáveis de modo a se criar uma curva de regressão mais próxima da curva determinada pelos dados experimentais. Repetição do processo de iteração para a otimização desse ajuste;
- Estabelecimento de uma condição de parada para o processo de ajuste; em geral, determina-se como condição de parada do programa a obtenção do mínimo da soma dos quadrados.

A precisão dos valores estimados por esse processo depende da inicialização do sistema e da condição de parada imposta. Dessa forma, análises repetidas de um mesmo conjunto de dados não geram exatamente os mesmos resultados.

Na literatura, encontram-se vários trabalhos utilizando métodos de regressão não linear aplicados no Prism<sup>®</sup> da Graphical Software ou no programa Solver<sup>®</sup>, uma extensão comercial do Excel<sup>®</sup> da Microsoft. Comumente, se utiliza o algoritmo de Newton para aplicar a RNL em conjuntos de dados provenientes de titulações potenciométricas.

Um método mais potente é o de Levenberg-Marquardt (LM). O algoritmo de LM combina dois métodos de RNL para acelerar a convergência; o steepest descent e o método de Newton-Raphson.

O steepest descent é baseado no método da biseção, no qual um determinado valor é inicializado na equação e um pequeno acréscimo é feito no valor considerado; se a soma dos quadrados diminuir, continua-se o processo

de incremento do valor. Caso contrário, deve-se fazer uma pequena diminuição do valor inicial e assim sucessivamente. Dada a sua simplicidade de aplicação e cálculo, esse método é utilizado durante todo o processo de RNL. Entretanto, próximo à região de convergência utiliza-se o método de Newton-Raphson para estabelecer o tamanho do passo ao longo da curvatura da função, utilizando, para tanto, uma expansão de uma série de Taylor.

#### 4.3. ANÁLISE DE CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA POR REGRESSÃO NÃO LINEAR MULTIPARAMÉTRICA (TP-RNL) BASEADA NO MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT

A análise de dados de titulação potenciométrica do tipo ácido-base pode ser implementada com auxílio de um programa computacional provido de RNL multiparamétrica baseada, preferencialmente, no método de Levenberg-Marquardt, como o Origin<sup>®</sup> da Microcal. Ao lado das determinações das concentrações dos analitos, pode-se estimar ou refinar os valores das constantes de dissociação (ou das recíprocas constantes de protonação) das espécies envolvidas no equilíbrio.

Para este propósito, é necessário escrever expressões genéricas de modo a ter a concentração de ácido livre  $[H^+]$  como variável independente. Dessa forma:

$$C_{H^+} = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \sum C_{B_i} h_i \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- $h_i$  = número médio de prótons ligados à base  $B_i$ ;

$$h_i = \frac{\sum j B_i [H^+]^j}{\sum B_i [H^+]^j}$$

- $\beta_{i,j}$  = constante cumulativa da  $j$ -ésima protonação da base  $B_i$ ;

$$\beta_{i,j} = \prod K_{i,j}$$

Esta equação geral, cuja simplicidade emerge do uso dos números médios de protonação, baseia-se no balanço de massa dos íons  $H^+$  ionizados ou ionizáveis por dissociação dos ácidos conjugados às bases  $B_i$  ou da própria água. Nas titulações potenciométricas, tem-se acesso experimental às medições de pH em função do volume de titulante adicionado. Na verdade o pH é uma variável operacional, cujo valor se aproxima bastante de  $-\log a_{H^+}$  em sistemas diluídos. As incertezas nos valores dos coeficientes de atividade das espécies repercutem na conversão de pH em  $[H^+]$ . Todavia, os valores de  $\beta_i$  (a determinação do seu valor exato não é requerida na presente aplicação) são mais influenciados pela força iônica que as concentrações analíticas das bases (protonadas) envolvidas.

Assim, para a análise dos dados experimentais, propõe-se o ajuste dos parâmetros da equação 1 por RNL de modo a minimizar o quadrado dos desvios entre a curva de titulação potenciométrica experimental e a calculada pela equação 1. Para que essa tarefa seja mais ágil do ponto de vista computacional, propõe-se uma extensão do procedimento de inversão (transposição) das coordenadas das curvas de titulação (Merkoçi *et al.*, 1994). Este artifício de tomar a  $[H^+]$  como variável independente, mesmo que nas titulações se tenha sob controle o volume do titulante – via de regra um ácido forte ou uma base forte – permite evitar cálculos iterativos de pH, que seriam essenciais, caso não se procedesse dessa maneira.

Algumas simplificações merecem consideração, por permitirem a eliminação de incógnitas que, de qualquer forma, não poderiam ser resolvidas satisfatoriamente:

- A concentração de todos os ácidos “fortes” que estiverem quantitativamente dissociados no pH inicial do sistema é englobada em  $C_{H^+}$ ;
- Bases fortes, como o  $Ca(OH)_2$  utilizado como titulante, tem constantes de protonação elevada, podendo-se considerar que os íons  $OH^-$  provenientes da sua adição encontram-se quantitativamente protonados (formando  $H_2O$ ) na faixa de pH das titulações, ou seja,

$$h_{OH^-} = 1, \text{ portanto, } C_{MOH} * h_{OH^-} = C_{OH^-}, \text{ podendo-se colocar no somatório.}$$

$$C_{H^+} = [H^+] - K_w / [H^+] + \sum C_{B_i} h_i + C_{MOH}$$

ou

$$C_{OH^-} = C_{H^+} - [H^+] + K_w / [H^+] - \sum C_{B_i} h_i$$

• Optou-se por expressar a equação 1 como função do número de mols de OH<sup>-</sup> adicionado ao invés da concentração de OH<sup>-</sup> para evitar etapas adicionais de cálculo da diluição do sistema. Assim:

$$n_{OH^- ad} = V_{ad} * C_{OH^- in}$$

e

$$C_{OH^- ad} = C_{OH^- in} * V_{ad} / (V_{in} + V_{ad}) = n_{OH^- ad} / (V_{in} + V_{ad})$$

O que fornece:

$$n_{OH^- calc} = (K_w / [H^+] - [H^+]) * (V_{in} + V_{ad}) + (C_{H^+} - \sum C_{B_i} h_i) * V_{in} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

- $n_{OH^- calc}$  = número de mols de OH<sup>-</sup> calculado a cada adição de titulante;
- $K_w$  = constante de dissociação da água ( $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$  quando  $t = 25$  °C)
- $[H^+]$  = concentração de H<sup>+</sup> (em mol L<sup>-1</sup>) extraída do pH medido;
- $V_{in}$  = volume inicial de amostra na célula (em mL);
- $V_{ad}$  = volume de titulante adicionado (em mL);

A genérica equação 2 foi utilizada para aplicar a RNL multiparamétrica. Assim, em local próprio do programa Origin<sup>®</sup>, transcreveu-se a seguinte expressão:

$$y = (10^{-14} / H - H) * (V_{in} + V) + V_{in} * (P1 - P2 * (1 / ((1 / P3 / H) + 1))) - P4 * (1 / ((1 / P5 / H) + 1)) - \dots$$

As variáveis e os parâmetros escolhidos têm os seguintes significados:

- $V_{in}$  = volume inicial de amostra na célula (em mL);
- $H = 10^{(-x)}$  sendo x o pH medido para cada ponto da curva;
- $y$  = número de mols de OH<sup>-</sup> para cada ponto da curva;



- V = volume de titulante adicionado (em mL);
- P1 = concentração total  $C_{H^+}$  de ácido na amostra;
- P2, P4, P6... = concentração de distintas espécies protonáveis na amostra (em mol L<sup>-1</sup>);
- P3, P5, P7... = constantes de protonação das espécies.

Para as diluídas amostras de água de chuva, deve-se levar em conta a presença do carbonato e suas formas protonadas, tanto no titulado quanto no titulante (principalmente se for uma base forte). O valor inicial de concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no titulante foi estimado com base na solubilidade do carbonato de cálcio na presença de uma determinada concentração de OH<sup>-</sup> padrão. O valor calculado foi refinado durante a padronização periódica do titulante contra padrão primário de hidrogenoftalato de potássio.

#### 4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.4.1. Simulação de dados de TP com auxílio do programa computacional CURTIPOT

Para verificar se as equações utilizadas e o algoritmo de cálculo do programa de RNL estão produzindo resultados consistentes, fez-se simulações de algumas curvas de titulação potenciométrica utilizando o programa computacional CURTIPOT, desenvolvido pelo orientador e disponível sem custo para *download* (*site*: [allchemistry.iq.usp.br](http://allchemistry.iq.usp.br)). Esse programa de simulação já foi utilizado para o ajuste de curvas de titulação potenciométrica de amostras de água de chuva coletadas entre 1996 e 1997 (Martinez & Gutz, 1996). Entretanto, o método era bastante trabalhoso e impreciso por ajustar as curvas experimentais e simuladas por tentativa e erro.

No CURTIPOT, simulou-se um sistema bastante simples, contendo apenas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 μmol L<sup>-1</sup> titulado com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>. Nessa situação, não foi considerado o efeito de CO<sub>2</sub> dissolvido no sistema nem do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> proveniente no titulante. Esses dados de pH em função do volume adicionado devem ser transpostos para uma planilha no programa gráfico, onde será

efetuado o cálculo do número de mols de  $\text{OH}^-$  ( $n\text{OH}^-$ ) presentes no sistema em cada valor de pH. O  $n\text{OH}^-$  é dado por:

$$n\text{OH}^- = C_{\text{OH}_m^-} \times V_{ad}$$

Onde  $C_{\text{OH}_m^-}$  é a concentração de  $\text{OH}^-$  (em mols  $\text{L}^{-1}$ ) presente do titulante, determinada após padronização desse com hidrogenoftalato de potássio, e  $V_{ad}$  corresponde ao volume de titulante (em L) adicionado à célula de reação.

A partir dessa planilha, constrói-se o gráfico correspondente ao pH em função do número de mols de  $\text{OH}^-$  adicionado. Este conjunto de dados é utilizado na RNL. A figura 4.4.1.1. ilustra a curva resultante da RNL sobreposta aos dados de partida (simulados pelo programa CURTIPOT). O ajuste é perfeito, como se pode observar. Contudo, a apresentação dos resultados com os eixos transpostos (pH v.s  $n\text{OH}^-$ ), tal como processados pelo programa de regressão, dá um aspecto pouco familiar ao gráfico; por este motivo, doravante, a transposição dos eixos será revertida na construção das figuras, devolvendo às curvas de titulação (experimentais e ajustadas) o formato sigmoidal característico.

A caixa ao lado do gráfico, gerada pelo programa Origin<sup>®</sup>, fornece os valores dos parâmetros ajustados à equação de RNL que descreve a curva, assim como os desvios associados a cada um deles (nulos, exceto para P1, que apresenta DPR de 2,4%).

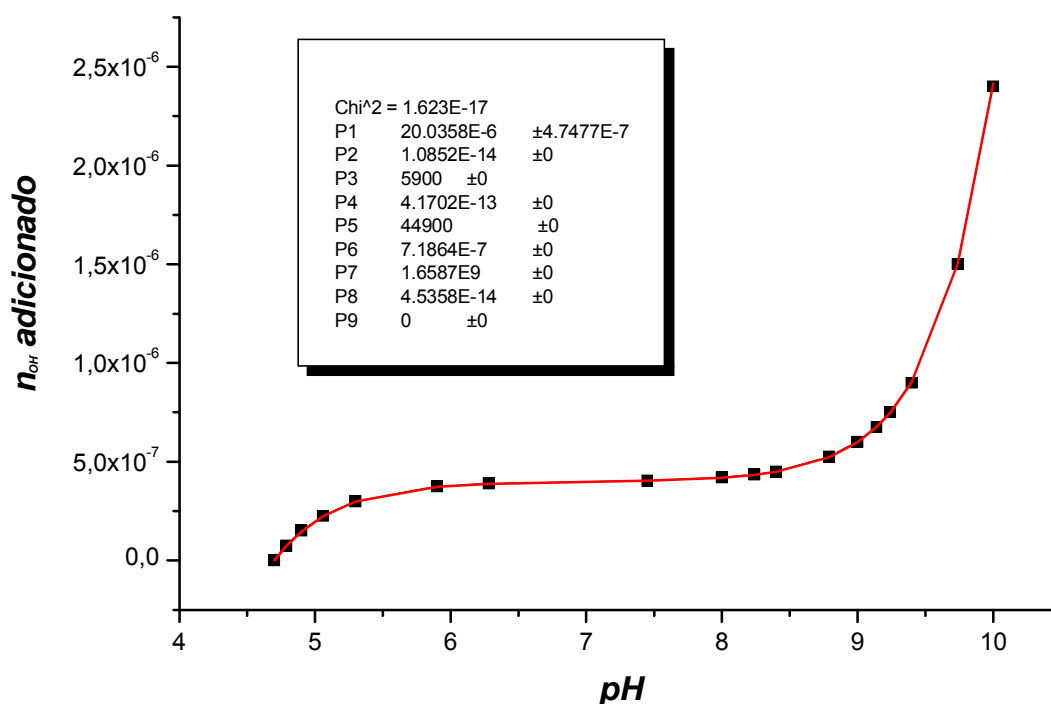


Figura 4.4.1.1.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . A concentração de  $\text{H}^+$  retornada no sistema foi de  $(20,0 + 0,4) \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Neste exemplo relativamente simples e favorável exceto pela baixa concentração do analito, a concentração de P1 retornada pela RNL (fixadas as constantes de protonação das espécies) coincidiu dentro de 0,2% com a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estipulada na simulação da curva, demonstrando o correto funcionamento do método.

Sistemas mais complexos, contendo um número maior de componentes, foram simulados no CURTIPOT para verificar a resposta que a RNL forneceria num sistema semelhante à água de chuva. Algumas curvas de titulação potenciométrica simuladas e os resultados da RNL correspondente são apresentados a seguir.

1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  titulados com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . (figura 4.4.1.2.)

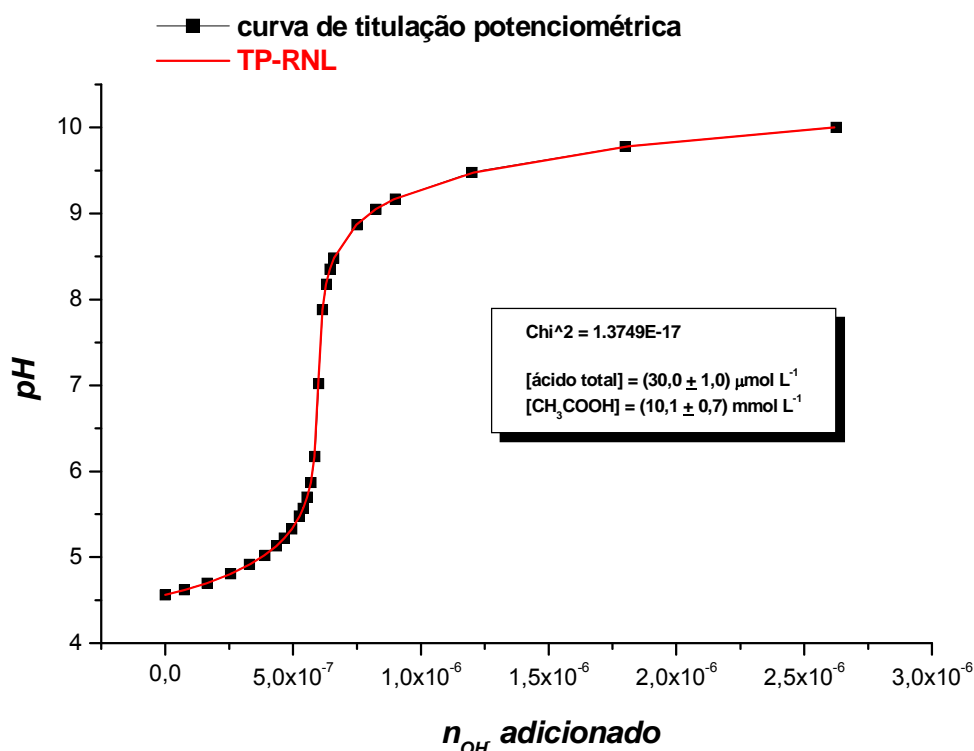


Figura 4.4.1.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . A concentração de  $\text{H}^+$  total foi de  $(30,0 \pm 1,0) \mu\text{mol L}^{-1}$  e de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $(10,1 \pm 0,7) \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A contribuição dos ácidos fortes para a concentração de  $\text{H}^+$  livre no sistema é obtida descontando da concentração total  $C_{\text{H}^+}$  (dada por P1 na equação definida no Origin<sup>®</sup>) as contribuições das demais bases protonáveis (incluindo os ácidos fracos). Dessa forma, o teor de  $\text{H}^+$  proveniente de ácidos fortes é dado por:

$$H_{\text{fortes}}^+ = P1 - (P2 + P4 + \dots + P2n)$$

No sistema contendo ácido forte e ácido fraco, a concentração calculada para o primeiro foi de  $(19,9 \pm 1,2) \mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando um desvio de 0,5% em relação à concentração de  $\text{H}^+$  utilizada na simulação dos dados. O desvio total ( $\sigma$ ) foi calculado a partir da soma dos quadrados dos desvios obtidos para as demais espécies ( $\sigma_i$ ):

$$\sigma = \sqrt{\sum \sigma_i^2}$$

A concentração de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  retornada foi de  $(10,1 \pm 0,7) \mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando um desvio de 1,0% em relação ao valor esperado.

## 2. $\text{CH}_3\text{COOH } 10 \mu\text{mol L}^{-1} + \text{HCOOH } 10 \mu\text{mol L}^{-1}$

Dentre os ácidos orgânicos mais comuns em água de chuva, destacam-se os ácidos acético e fórmico, os quais podem contribuir com, em média, 44% da acidez da chuva na região metropolitana de São Paulo (Fornaro & Gutz, 2003). A determinação simultânea dessas duas espécies por titulação potenciométrica não é tarefa fácil por dois motivos:

a) relativa proximidade das duas constantes de protonação ( $\log K_p = 4,6$  para  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $3,7$  para  $\text{HCOOH}$ );

b) as amostras de chuva coletadas apresentam, tipicamente, pH entre 4,2 e 5,0, ou seja, a dissociação desses ácidos fracos é expressiva e a curva de titulação (em direção a pHs maiores) pouco auxilia na distinção entre esses dois equilíbrios sobrepostos, e ainda os confunde com ácidos mais fortes (inteiramente dissociados).

A análise de dados simulados comprova essa dificuldade, como se pode ver na figura 4.4.1.3.

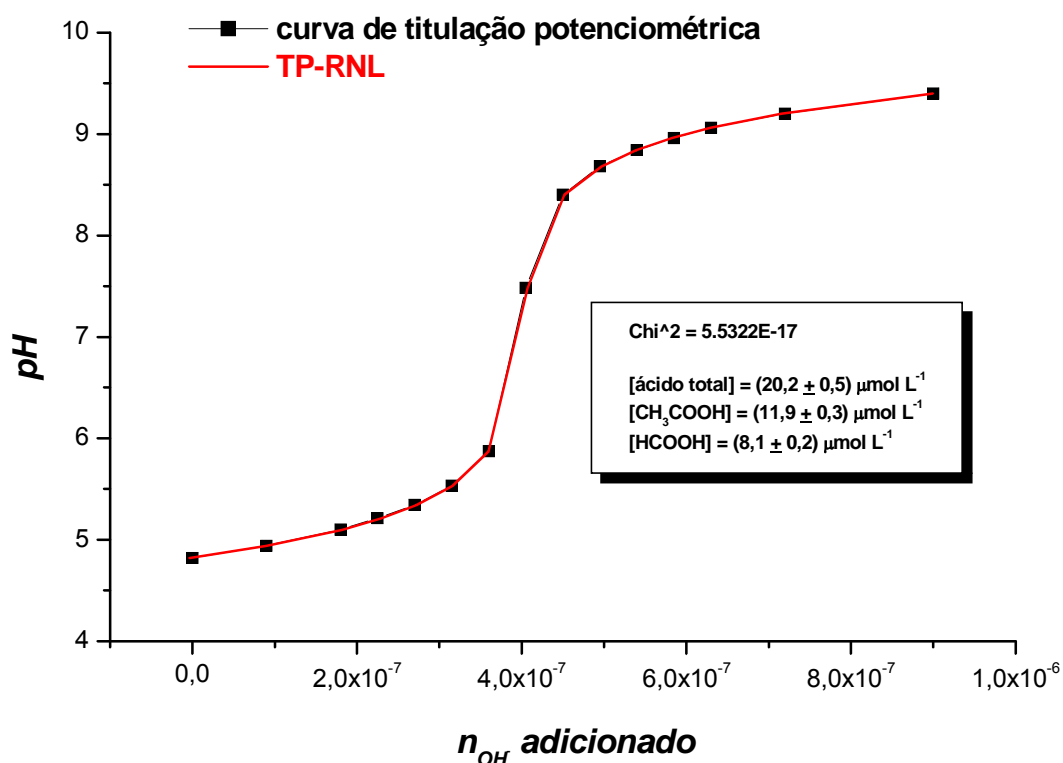


Figura 4.4.1.3.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>COOH + 10 μmol L<sup>-1</sup> em HCOOH titulado com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>. As constantes fixadas para as iterações foram pK = 4,6 e pK = 3,7 para ácido acético e fórmico respectivamente.

A RNL forneceu concentração de ácido acético 19% superior à esperada e de ácido fórmico 20% inferior à esperada, mas a soma de ácido presente, dada por  $C_{H^+}$ , foi correta.

Como alternativa, investigou-se a determinação cumulativa dessas duas espécies utilizando uma constante média de protonação tomada como sendo  $\log K_{P, \text{médio}} = 4,2$ . Desta forma, abre-se mão de distinguir a contribuição de cada uma delas. O resultado obtido quando se usa este artifício pode ser observado na figura 4.4.1.4.

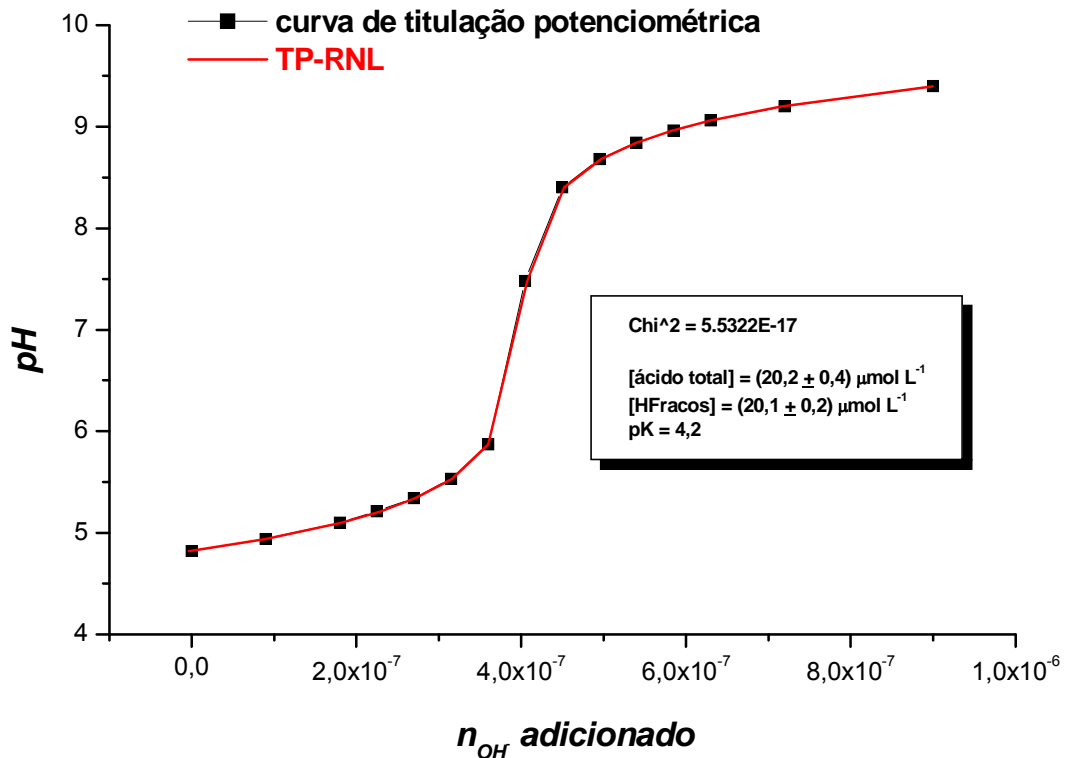


Figura 4.4.1.4.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>COOH + 10 μmol L<sup>-1</sup> em HCOOH titulado com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>. Utilizou-se uma constante média de protonação para as iterações (pK = 4,2) obtendo-se (20,1 ± 0,2) μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fracos.

3. HCl 10 μmol L<sup>-1</sup> + HFracos 10 μmol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 15 μmol L<sup>-1</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (total) 10 μmol L<sup>-1</sup> titulados com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>.

Esse sistema reflete a composição de uma amostra de água de chuva e a influência que o CO<sub>2</sub> dissolvido tem nos equilíbrios presentes. A figura 4.4.1.5. ilustra os resultados obtidos para RNL desse sistema.

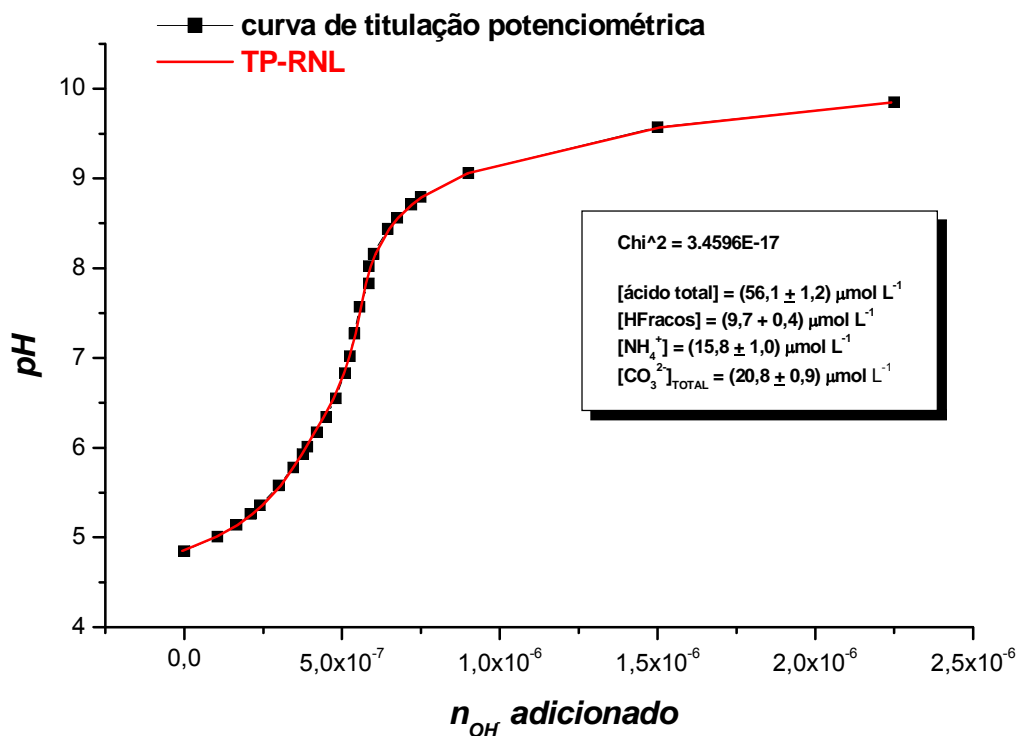


Figura 4.4.1.5.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em HCl, 10 μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fracos, 15 μmol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e 10 μmol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> titulados com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>. O resultado retornado foi (9,8 ± 1,8) μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fortes, (9,7 ± 0,4) μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fracos, (15,8 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (20,8 ± 0,9) μmol L<sup>-1</sup> em CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> total.

Mesmo para sistemas mais complexos e com diversos componentes tituláveis, os parâmetros ajustados por RNL descreveram bem a curva, retornando concentrações das espécies próximas àquelas utilizadas para a simulação dos dados de titulação potenciométrica.

#### 4.4.2. Estudos do efeito da dispersão dos dados na RNL aplicada a curvas de titulação potenciométrica

O método de TC-RNL mostrou-se adequado para a determinação cumulativa de ácidos fortes, ácidos fracos (com constante de protonação



próxima à 4),  $\text{NH}_4^+$  ou bases com  $\text{pK}_a$  próximo à 9 e  $\text{CO}_3^{2-}$  no titulante e na amostra, mesmo em baixas concentrações, em sistemas ideais com dados isentos de erros. Entretanto, tal condição não representa o comportamento real de curvas de titulação potenciométrica obtidas experimentalmente. Para se verificar o resultado retornado pela RNL quando dados de pH e/ou volume apresentam alguma dispersão, simulou-se sistemas de dados mais próximos de uma titulação real.

Para realizar tal tarefa, dados de titulação potenciométrica com dispersão no pH estimado e/ou no volume de titulante adicionado foram simulados no CURTIPOT (o programa possui tal recurso de simulação, devendo-se apenas definir a dispersão desejada no pH e/ou no volume).

Ao sistema contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$  e  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  total foi aplicada uma dispersão com desvio padrão de 0,01 aos valores de pH e 0,002 mL ao volume de titulante adicionado. As figuras 4.4.2.1. e 4.4.2.2. ilustram, respectivamente, o resultado da RNL aplicada à curva de titulação potenciométrica do sistema titulado com  $\text{Ca(OH)}_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $70 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  aplicando dispersão apenas no pH e no pH e no volume.

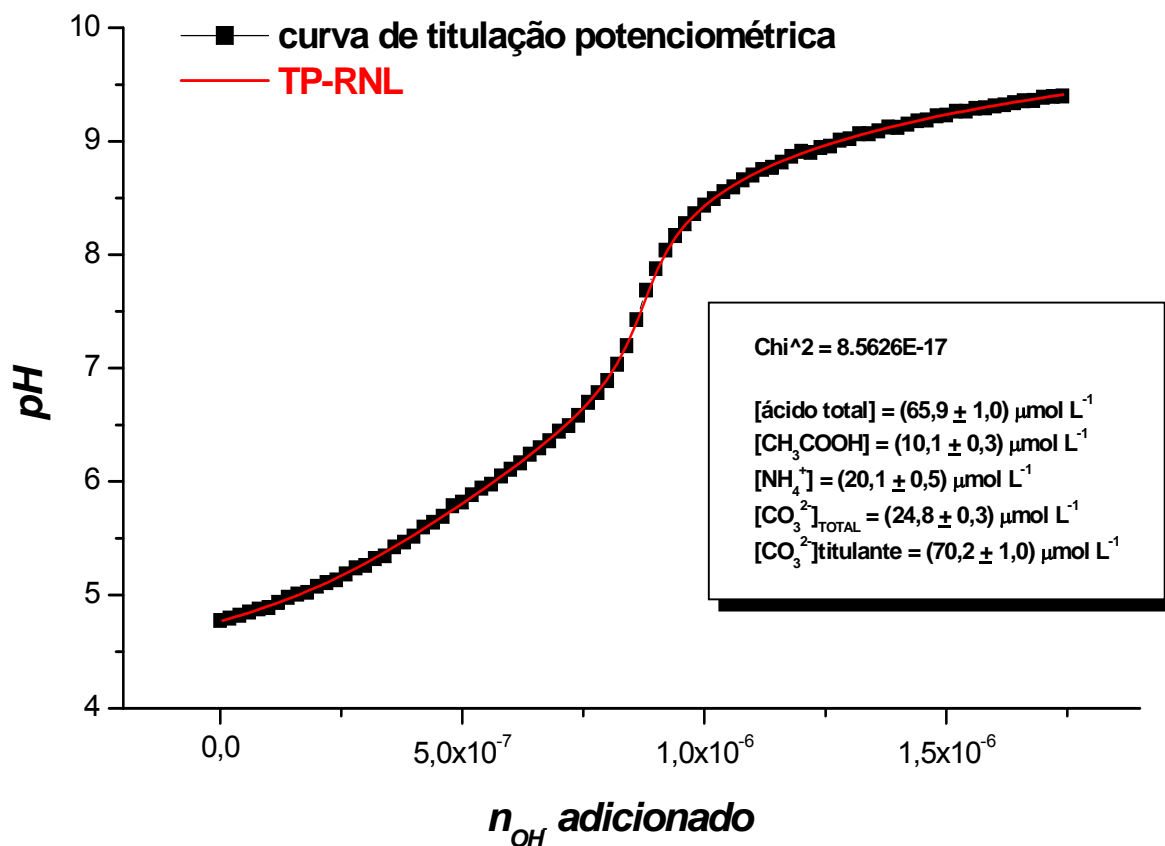


Figura 4.4.2.1.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado, com dispersão de 0,01 no pH, contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$  e  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  total. As concentrações retornadas foram de  $(10,9 \pm 1,0) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes,  $(10,1 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido acético,  $(20,1 \pm 0,5) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$  e  $(24,8 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{CO}_3^{2-}$ .

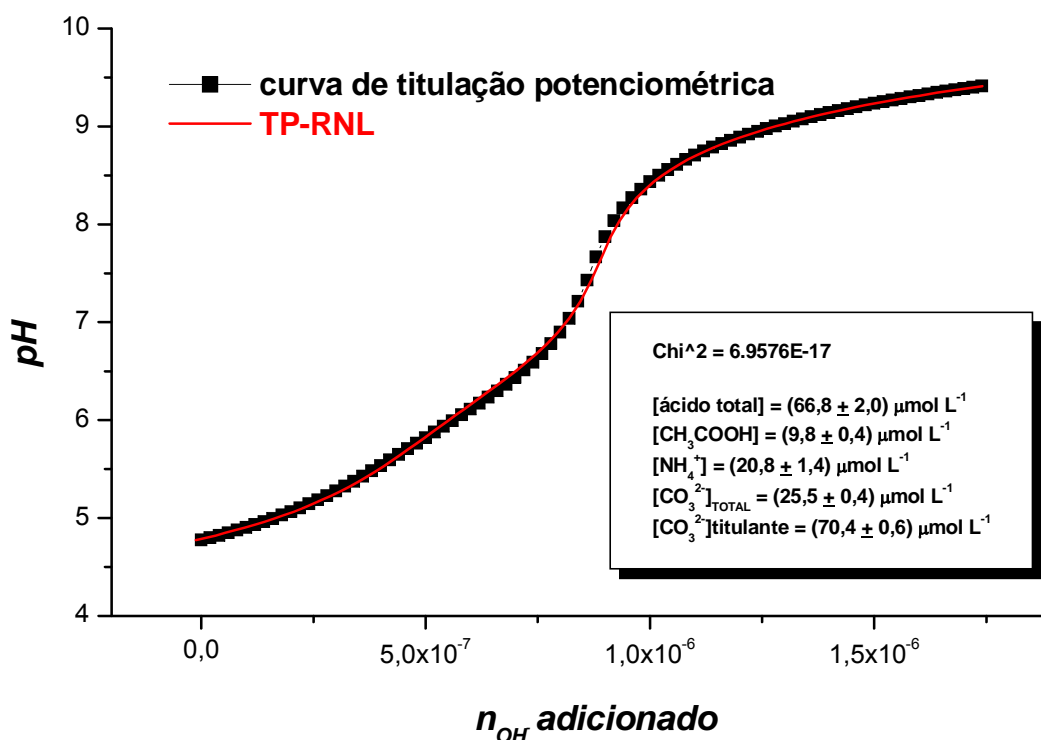


Figura 4.4.2.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de um sistema simulado, com dispersão de 0,01 no pH e 0,002 mL no volume de titulante adicionado, contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$  e  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  total. As concentrações retornadas foram de  $(10,7 \pm 2,0) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes,  $(9,8 \pm 0,4) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido acético,  $(20,8 \pm 1,4) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$  e  $(25,5 \pm 0,4) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{CO}_3^{2-}$ .

#### 4.4.3. Aplicação da TP-RNL à análise de amostras sintéticas e reais de água de chuva

Amostras sintéticas de água de chuva e com concentração conhecida de seus componentes foram preparadas a partir de soluções estoque previamente padronizadas. Avaliou-se as inflexões obtidas nas curvas para amostras mais simples (contendo apenas um componente titulável, além do bicarbonato) até sistemas contendo todos os ácidos presentes em uma amostra de água de chuva. A figura 4.4.3.1. representa a RNL para a curva de titulação de um

sistema complexo contendo 4 componentes tituláveis;  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCl,  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCOOH,  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$  e mais  $\text{CO}_3^{2-}$  total dissolvido na amostra, a qual foi titulada com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $70 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$ .

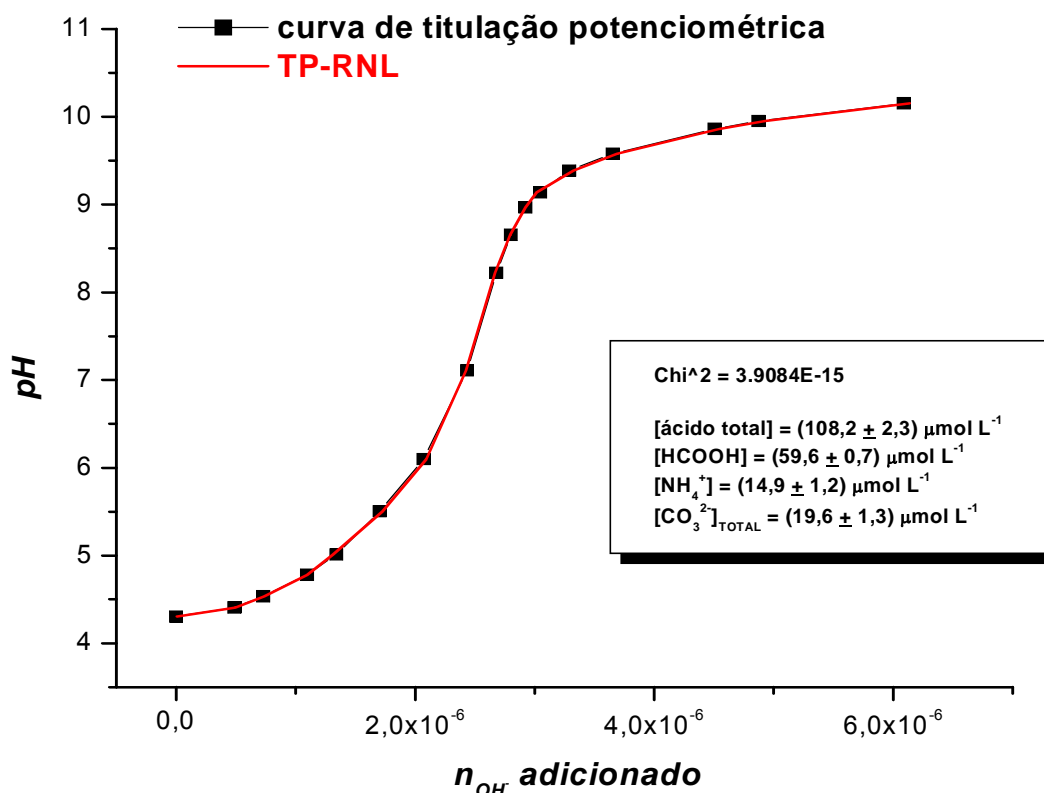


Figura 4.4.3.1.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de uma amostra sintética contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCl,  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCOOH e  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$ . As concentrações retornadas foram de  $(10,1 \pm 2,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes,  $(59,6 \pm 0,7) \mu\text{mol L}^{-1}$  para HCOOH,  $(14,9 \pm 1,2) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$  e  $(19,6 \pm 1,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{CO}_3^{2-}$

Observe-se que a curva calculada com os parâmetros obtidos por RNL descreve perfeitamente a obtida com medidas experimentais. Mesmo em condições desfavoráveis de concentração e multiplicidade de componentes, os desvios padrão relativos associados aos parâmetros determinados ficaram inferiores a 10%. Dada a potencialidade da TP-RNL na resolução de dados de curvas de titulação potenciométrica tão desfavoráveis, explorou-se seu uso na

determinação de espécies ácidas e básicas em amostras de água de chuva. A figura 4.4.3.2. ilustra a curva de titulação potenciométrica e a RNL associada na análise de 20 mL de uma amostra de água chuva coletada em 18/04/02 no IQ-USP.

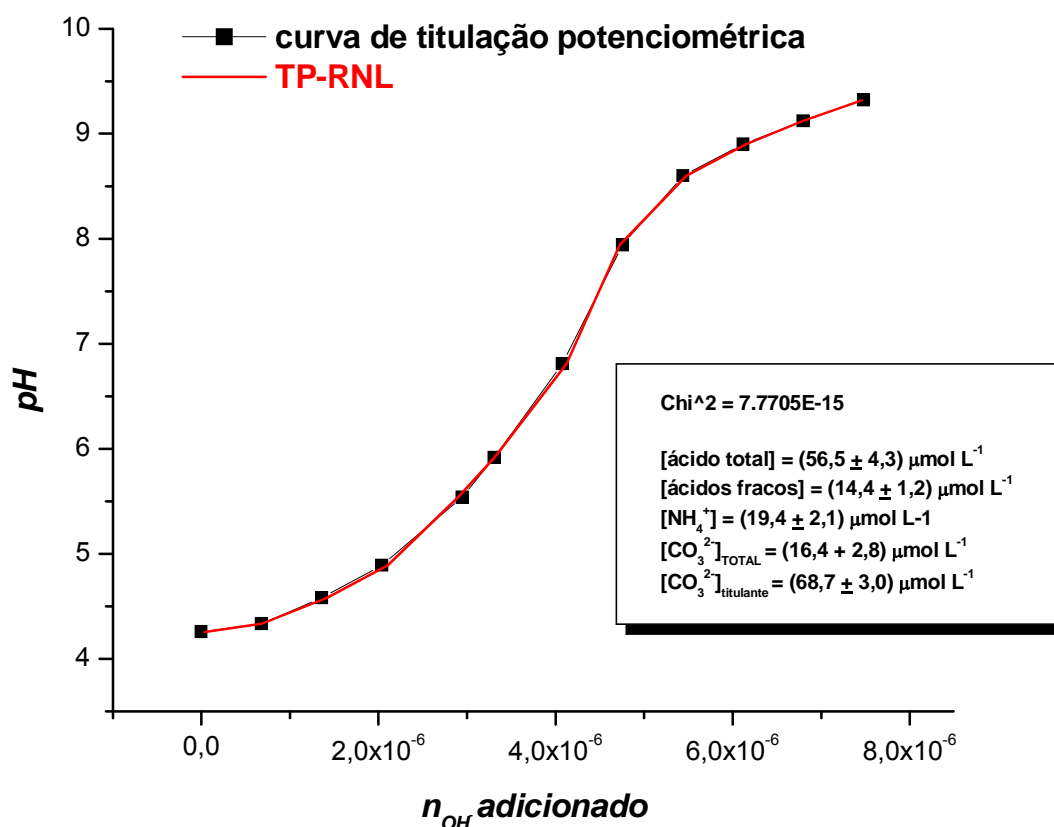


Figura 4.4.3.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação potenciométrica de uma amostra água de chuva coletada em 18/04/02 (pH inicial = 4,22). As concentrações retornadas foram de (6,3 ± 4,3) μmol L<sup>-1</sup> para ácidos fortes, (14,4 ± 1,2) μmol L<sup>-1</sup> para ácidos fracos (CH<sub>3</sub>COOH + HCOOH), (19,4 ± 2,1) μmol L<sup>-1</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (16,4 ± 2,8) μmol L<sup>-1</sup> para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Como seria de se esperar, a análise de curvas de titulação de amostras mais complexas, como as amostras reais de água de chuva, apresenta desvios maiores em relação às com menor número de componentes ácidos/básicos. Além do maior número de parâmetros ajustáveis e das baixas concentrações dos analitos, há que ressaltar que, como nas demais titulações, o efeito das

variações da força iônica vem sendo desconsiderado, o que também pode ter alguma influência desfavorável na precisão.

A tabela 4.5.3.1. apresenta os teores de ácidos fortes, ácidos fracos,  $\text{NH}_4^+$  e carbonato total nos sistemas determinados por TP-RNL para as amostras de água de chuva tituladas.

*Tabela 4.5.3.1: Concentrações de ácidos fortes, ácidos fracos, amônio e carbonato total em água de chuva, determinados por TP-RNL (concentrações em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Conjunto de 54 amostras coletadas entre janeiro e outubro de 2002.*

<b>espécie</b>	<b>máxima</b>	<b>mínima</b>	<b>média</b>
<b>ácidos fortes</b>	50,4	5,2	21,3
<b>ácidos fracos</b>	12,8	3,8	7,5
<b><math>\text{NH}_4^+</math></b>	54,6	4,6	11,2
<b><math>\text{CO}_3^{2-}</math> total</b>	37,2	16,0	27,5

**CAPÍTULO V – DESENVOLVIMENTO DE  
MÉTODO DE REGRESSÃO NÃO LINEAR  
MULTIPARAMÉTRICA PARA A ANÁLISE DE  
CURVAS DE TITULAÇÃO  
CONDUTOMÉTRICA (TC-RNL)**

## 5.1. ASPECTOS GERAIS DAS TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

A aplicação analítica de medidas condutométricas foi iniciada no século passado por Küster e Grütters. O trabalho desses dois pesquisadores sobre a titulação condutométrica de sais de sódio orgânicos levou a um estudo mais apurado sobre as características do sistema que governam o formato das curvas de titulação condutométrica (Küster et al., 1903).

A medida de condutância de uma solução, prática comumente realizada em laboratórios, pode revelar informações acerca do conteúdo iônico presente numa amostra, o qual não é evidenciado pela simples medição de pH. Entretanto, a análise condutométrica direta é de aplicação limitada em virtude do caráter pouco seletivo da técnica. Já as titulações condutométricas (TC), apresentam certa seletividade decorrente da exploração de reações ácido-base, de precipitação ou complexométricas. Possuem, pois, ampla gama de aplicações, sendo que, via de regra, o ponto estequiométrico é indicado pela intersecção de segmentos de reta. Atualmente, as TC têm sido utilizadas como complemento às titulações potenciométricas em estudos de formação de complexos ou mesmo na caracterização de amostras ambientais como ácidos húmicos (Masini et al., 1998).

Em sistemas muito diluídos ou quando as reações não são quantitativas, há desvio de linearidade na região próxima ao ponto estequiométrico, mas as retas podem ser ajustadas em regiões mais afastadas. Desde que se disponha de reações suficientemente seletivas e que envolvam variação de condutividade, as TC podem ser realizadas com analitos em baixa concentração. Todavia, a presença de eletrólitos não envolvidos na reação, em concentrações proporcionalmente mais altas, prejudica a precisão, dadas as pequenas variações relativas de condutividade decorrentes da reação de titulação. No estudo de água de chuva, a presença de eletrólitos fortes ao lado de múltiplas espécies envolvidas nos equilíbrios ácido/base – inclusive  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  (conforme detalhado no capítulo referente às TP), dão origem a curvas de TC que apresentam variação modesta da condutividade e inexistência de segmentos nitidamente lineares. Assim, a avaliação gráfica das curvas tem utilidade limitada e tem sido muito pouco usada.



A experiência favorável com a RNL multiparamétrica na análise de curvas potenciométricas apontou para a possibilidade de se conseguir melhorar, também, a análise das TC com este recurso quimiométrico. Trata-se de abordagem inédita, pois não se encontrou literatura específica de análise de curvas de TC complexas por RNL multiparamétrica. Possivelmente, ninguém ousou explorar esta via por ser difícil acessar e descrever algebricamente todos os equilíbrios envolvidos, dispondo exclusivamente de dados oriundos de TCs.

Ocorre que, simultaneamente com as medições de condutância, se pode determinar os valores de pH da solução ao longo da titulação; não há consumo adicional de amostra ou reagentes e o dispêndio extra de tempo é pequeno e compensa amplamente. De posse de valores de pH, pode-se alimentar o modelo da regressão das medidas de condutância vs. concentração de base adicionada à amostra com a atividade hidrogeniônica (próxima da concentração para soluções diluídas), bem como, definir a posição de todos os equilíbrios ácido-base, vez que são expressos em função da  $[H^+]$ . Esta idéia foi crucial para viabilizar a investigação apresentada a seguir.

## **5.2. ANÁLISE DE CURVAS DE TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA POR REGRESSÃO NÃO LINEAR MULTIPARAMÉTRICA (TC-RNL) BASEADA NO MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT**

O estudo da viabilidade da análise de dados de titulações condutométricas do tipo ácido-base foi realizado com auxílio do programa computacional Origin<sup>®</sup> da Microcal, utilizando a RNL multiparamétrica baseada no método de Levenberg-Marquardt.

Assim como para as titulações potenciométricas, deve-se lançar mão de equações gerais que possibilitem avaliar a composição do sistema em determinada condição. Para este propósito, equações que descrevam a composição ácido-base do sistema a cada adição de titulante, estimando um novo valor de condutância equivalente, podem ser consideradas uma solução de compromisso para a resolução de curvas de titulação condutométricas. Como as aplicações sugeridas envolvem amostras muito diluídas, não se introduziu correção para o efeito da força iônica (o erro estimado para esta aproximação é de 2,0%), se bem que há equações satisfatórias de que se

poderá lançar mão para amostras com força iônica significativa. Por definição, sabe-se que a condutância iônica de um sistema ( $\Lambda_m$ ) é dada por:

$$\Lambda_m = \alpha_m * \Lambda_m^0$$

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

Onde:

$\Lambda_m$  = condutância iônica em S cm<sup>2</sup>;

$\Lambda_m^0$  = condutância iônica à diluição infinita em S cm<sup>2</sup>;

$\alpha_m$  = fração molar do sistema HA/A<sup>-</sup>

$\nu$  = número de mols de cátions (ou de ânions) por unidade de eletrólito;

$\lambda$  = condutividade iônica molar a diluição infinita ( $\lambda_+$  para cátions e  $\lambda_-$  para ânions).

A tabela 5.2.1. mostra os valores de condutividade iônica molar à diluição infinita  $\lambda$  para algumas espécies comumente presentes em amostras de água de chuva.

*Tabela 5.2.1.: condutividade iônica molar à diluição infinita, a 25°C (valores extraídos do CRC Press Handbook, 1994).*

<b>Espécie</b>	<b><math>\lambda (.10^4 m^2 S mol^{-1})</math></b>	<b>Espécie</b>	<b><math>\lambda (.10^4 m^2 S mol^{-1})</math></b>
Cl <sup>-</sup>	76,3	H <sup>+</sup>	349,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5
½ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,0	Na <sup>+</sup>	50,1
HCOO <sup>-</sup>	54,6	K <sup>+</sup>	73,5
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9	½ Ca <sup>2+</sup>	59,5
OH <sup>-</sup>	199,1	½ Mg <sup>2+</sup>	53,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5		
½ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69,3		

A condutividade total do sistema ( $\kappa$ ), em  $S\text{ cm}^{-1}$  leva em consideração a condutância iônica da espécie ( $\Lambda_m$ ) e a sua concentração. Portanto,  $\kappa$  é dado por:

$$\kappa = \frac{\sum \Lambda_m C}{1000}$$

Onde:

- $\kappa$  = condutividade em  $S\text{ cm}^{-1}$ ;
- $C$  = concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  de cada íon.

O fator de 1000 é utilizado para fazer a conversão de litros em  $\text{cm}^3$  (1 L equivale à  $1000\text{ cm}^3$ ).

Primeiramente, deve-se definir quais as espécies com probabilidade de serem encontradas no sistema. Entre essas, merecem especial atenção as que estão envolvidas em equilíbrios ácido-base, já que é necessário conhecer a distribuição das espécies de cada sistema, de modo a multiplicar a fração molar  $\alpha_m$  de cada espécie  $i$  pelo seu  $\lambda_i$  (que já leva em conta a carga do íon). O cálculo da distribuição, ponto a ponto, ao longo da curva, é viabilizado recorrendo às medições de pH (obtidas simultaneamente durante as titulações) e valores anteriormente determinados das constantes de protonação de cada sistema (que podem ser refinados durante o processo de análise dos dados).

Assim, na RNL definiu-se a seqüência de equações abaixo, na qual já foram inseridos os valores de  $\lambda$  das espécies. Como a força iônica,  $I$ , das águas de chuva é baixa ( $< 0,5\text{ mmol L}^{-1}$ ), a correção a ser aplicada aos valores de  $\lambda$  é inferior a 2% (para íons monovalentes) e foi desprezada. (Tomou-se a liberdade usar diretamente a notação aceita pelo programa Origin<sup>®</sup>, ao invés da matemática).

$$k = (\text{LCa} + \text{LOH} + \text{LH} + \text{Dil} * ((\text{P1} * a * 40.5) + (\text{P2} * b * 54.6) + (\text{P3} * c * 73.5) + \text{P4} * (d * 44.5 + e * 138) + \text{P5} * 70) + V / (\text{Vin} + V) * \text{P6} * (d * 44.5 + e * 138))$$

As variáveis e os parâmetros escolhidos tem os seguintes significados:

- $k$  = condutividade medida para cada ponto da curva (em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ );

- $V$  = volume de titulante adicionado (mL);
- $V_{in}$  = volume inicial de amostra na célula (mL)
- $Dil = V_{in} / (V_{in} + V)$  (volume total da célula a cada adição de titulante, já que a diluição afeta a condutividade iônica molar do sistema).
- $H = 10^{(-pH)}$  (concentração de  $H^+$ , calculada através do pH medido)
- $a, b, c, d, e$  = fração molar ionizada das espécies em equilíbrio (acetato, formiato,  $NH_4^+$ ,  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ , respectivamente). Esses valores devem ser calculados na planilha e inicializados na equação de RNL.
- $P1, P2, P3$  e  $P4$  = concentração total,  $[HB] + [B]$ , das espécies: acetato, formiato,  $NH_3$  e  $CO_3^{2-}$  respectivamente. Os valores numéricos que multiplicam cada um dos parâmetros são as condutâncias iônicas molares a diluição infinita  $\lambda$ , expressas em  $\mu S\ cm^2\ mol^{-1}$ .
- $P5$  = demais espécies iônicas presentes no sistema ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $Cl^-$ ) e que contribuem para a condutividade total. O  $\lambda$  associado a  $P5$  corresponde a uma média ponderada da contribuição das espécies em sua concentração usual
- $P6 = CO_3^{2-}$  proveniente do titulante (solubilização de  $CaCO_3$ ,  $\sim 67\ \mu mol\ L^{-1}$ )

E também, para simplificar a equação geral, considerou-se cálculos anteriores que levavam em conta a contribuição do  $Ca^{2+}$  adicionado através do titulante, bem como a contribuição do  $OH^-$  e do  $H^+$  em cada valor de pH.

$LCa = nOH^- / 2 / ((V_{in} + V) / 1000) * 119$  (contribuição do  $Ca^{2+}$  proveniente do titulante no sistema).

$LOH = 10^{(-14)} / H * 199,1$  (contribuição do  $OH^-$  livre na condutância total).

$LH = 349,6 * H$  (contribuição do  $H^+$  livre na condutância total).

Note-se que na equação acima, as contribuições dos ácidos fracos – acético e fórmico – são explicitadas. Em decorrência de estudos por simulação, que permitiram abandonar a solução de compromisso da TP, qual seja, considerar a soma dos dois sistemas com um hipotético ácido fraco com pK intermediário. Como se verá, esta é uma importante vantagem da TC-RNL.

O refinamento das constantes de protonação das espécies por RNL sobre a equação geral acima é possível, entretanto preferiu-se fixar seus valores, fazendo uma etapa prévia de cálculo, na planilha no Origin®, da contribuição das espécies a cada valor de pH medido. Dessa forma, tornou-se o processo de RNL mais ágil do ponto de vista computacional, já que uma equação que englobasse todos esses parâmetros seria muito extensa e o tempo de iteração, mesmo em microcomputadores rápidos, seria maior.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1. Simulação de curvas de titulação condutométrica a partir de dados de pH vs. volume de titulante

Para verificar se as equações utilizadas no algoritmo de cálculo do programa de RNL estão produzindo resultados consistentes, fez-se simulações de curvas de titulação condutométrica a partir de dados de pH em função do volume de titulante adicionado, extraídos do programa CURTIPOT.

Para tanto, uma planilha no programa Origin® foi criada, na qual se estabeleceram colunas referentes à distribuição de cada uma das espécies tituláveis em cada valor de pH medido. As concentrações calculadas para cada espécie deve ser multiplicada pela sua condutividade iônica à diluição infinita ( $\Lambda_m^0$ ). A somatória da contribuição de cada um desses valores, em cada pH e levando-se em conta o fator de diluição para cada adição de titulante, foi utilizada para simular curvas de titulação condutométrica. Para um sistema contendo um ácido genérico monoprotico HA  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\text{pK} = 4,7$ ) titulado com  $\text{Ca(OH)}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , os seguintes procedimentos devem ser feitos:

1. Simulação dos dados de titulação potenciométrica para esse sistema no CURTIPOT

Dados de pH em função do volume de titulante adicionado são simulados no programa CURTIPOT. A partir desses valores, realizam-se os

cálculos necessários para a estimativa da condutividade do sistema no decorrer da titulação.

## 2. Cálculo da condutividade $\kappa$ do sistema simulado

A condutividade total de um sistema é função da concentração de espécies iônicas presentes. No sistema em discussão, no início da titulação tem-se como conteúdo iônico na célula  $H^+$  e  $A^-$  livres, além do  $OH^-$  proveniente da dissociação da água (desprezando, por hora, o bicarbonato oriundo da absorção do  $CO_2$  do ar). À medida que a titulação procede, a adição de base faz com que haja introdução de íons  $Ca^{2+}$  no sistema e, depois do ponto estequiométrico, excesso de  $OH^-$ , o que contribui para o aumento da condutância medida. Assim, deve-se considerar a contribuição de  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Ca^{2+}$  e  $A^-$  em cada valor de pH estimado e multiplicar essas concentrações pela condutividade iônica à diluição infinita,  $\lambda$ , para cada espécie. Na planilha, são criadas colunas com as estimativas de concentração para cada uma dessas espécies durante a titulação.

A tabela 5.3.1.1. traz a planilha criada para a construção dessa curva simulada de titulação condutométrica.

Tabela 5.3.1.1.: Planilha criada no programa Origin® para a simulação da curva de titulação condutométrica de um sistema contendo 20 mL de solução 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em HA ( $\text{pK} = 4,7$ ) titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1  $\text{mmol L}^{-1}$ . As colunas necessárias foram criadas a partir de dados de pH em função de volume adicionado simulados no CURTIPOT.

Vad	Dil	pH	H	nOH	$\alpha_0$	$\alpha_1$	LA	LCa	LH	LOH	Ltotal
0	1	4.895	1.28E-05	0	0.638	0.362	6.96E-04	0	0.004	1.56E-07	5.152
0.03	0.999	4.976	1.06E-05	6.00E-08	0.68	0.32	7.41E-04	1.78E-04	0.004	1.88E-07	4.622
0.06	0.997	5.072	8.48E-06	1.20E-07	0.726	0.274	7.90E-04	3.56E-04	0.003	2.35E-07	4.123
0.07	0.997	5.108	7.80E-06	1.40E-07	0.742	0.258	8.07E-04	4.15E-04	0.003	2.55E-07	3.965
0.11	0.995	5.284	5.20E-06	2.20E-07	0.812	0.188	8.82E-04	6.51E-04	0.002	3.83E-07	3.37
0.12	0.994	5.339	4.58E-06	2.40E-07	0.83	0.17	9.01E-04	7.10E-04	0.002	4.35E-07	3.232
0.14	0.993	5.473	3.37E-06	2.80E-07	0.869	0.131	9.43E-04	8.27E-04	0.001	5.92E-07	2.968
0.15	0.993	5.557	2.78E-06	3.00E-07	0.89	0.11	9.65E-04	8.86E-04	9.71E-04	7.17E-07	2.843
0.16	0.992	5.658	2.20E-06	3.20E-07	0.911	0.089	9.87E-04	9.44E-04	7.69E-04	9.06E-07	2.722
0.17	0.992	5.787	1.63E-06	3.40E-07	0.932	0.068	0.001	0.001	5.71E-04	1.22E-06	2.606
0.18	0.991	5.967	1.08E-06	3.60E-07	0.954	0.046	0.001	0.001	3.77E-04	1.84E-06	2.496
0.19	0.991	6.267	5.41E-07	3.80E-07	0.976	0.024	0.001	0.001	1.89E-04	3.68E-06	2.392
0.2	0.99	7.137	7.29E-08	4.00E-07	0.997	0.003	0.001	0.001	2.55E-05	2.73E-05	2.332
0.21	0.99	8.004	9.92E-09	4.20E-07	1	4.42E-04	0.001	0.001	3.47E-06	2.01E-04	2.547
0.22	0.989	8.298	5.03E-09	4.40E-07	1	2.24E-04	0.001	0.001	1.76E-06	3.96E-04	2.803
0.23	0.989	8.473	3.36E-09	4.60E-07	1	1.50E-04	0.001	0.001	1.18E-06	5.92E-04	3.06
0.24	0.988	8.597	2.53E-09	4.80E-07	1	1.13E-04	0.001	0.001	8.83E-07	7.88E-04	3.318
0.25	0.988	8.694	2.02E-09	5.00E-07	1	9.02E-05	0.001	0.001	7.07E-07	9.84E-04	3.576
0.26	0.987	8.773	1.69E-09	5.20E-07	1	7.53E-05	0.001	0.002	5.90E-07	0.001	3.835
0.3	0.985	8.994	1.02E-09	6.00E-07	1	4.53E-05	0.001	0.002	3.55E-07	0.002	4.869
0.33	0.984	9.107	7.82E-10	6.60E-07	1	3.49E-05	0.001	0.002	2.73E-07	0.003	5.644
0.37	0.982	9.223	5.99E-10	7.40E-07	1	2.67E-05	0.001	0.002	2.09E-07	0.003	6.679
0.41	0.98	9.313	4.86E-10	8.20E-07	1	2.17E-05	0.001	0.002	1.70E-07	0.004	7.713

- Vad = volume de titulante adicionado, em mL.
- Dil = diluição sofrida pelas espécies presentes na célula com a adição de titulante.
- pH = pH estimado na simulação do sistema no CURTIPOT.
- H = concentração de  $\text{H}^+$ , dada por  $10^{(-\text{pH})}$ .
- nOH = número de mols de  $\text{OH}^-$  adicionado.
- $\alpha_0$  = fração molar do  $\text{A}^-$  no sistema.
- $\alpha_1$  = fração molar do HA no sistema.
- LA = contribuição do ânion  $\text{A}^-$  na condutância medida, dada pelo produto entre a fração molar da espécie em determinado pH e sua condutância iônica à diluição infinita (no caso,  $\lambda = 44,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).
- LCa = contribuição do  $\text{Ca}^{2+}$  na condutância medida, inserido no sistema a cada adição de titulante.
- LH = contribuição de  $\text{H}^+$  livre na condutância.
- LOH = contribuição de  $\text{OH}^-$  presente no sistema na condutância medida.
- Ltotal = condutividade total, dada pela somatória da contribuição individual de cada espécie (LA + LCa + LH + LOH)

A figura 5.3.1.1. representa as curvas de titulação potenciométrica e condutométrica, num mesmo sistema de eixos, para um sistema um ácido genérico monoprotónico HA  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\text{pK} = 4,7$ ) titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

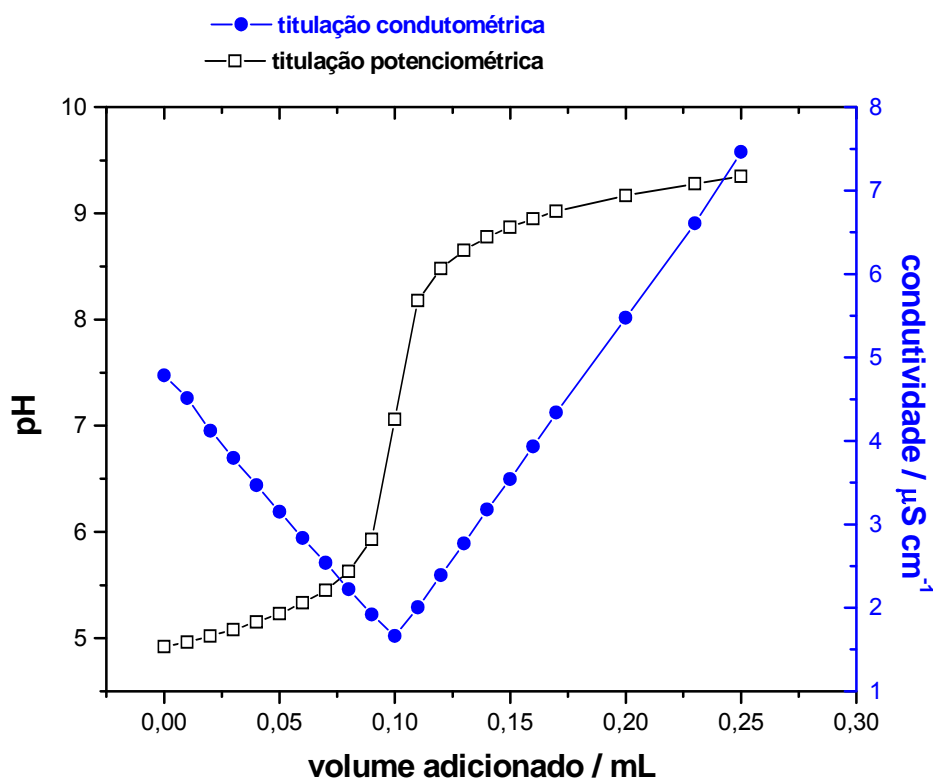


Figura 5.3.1.1.: curvas de titulação potenciométrica e condutométrica para um sistema contendo 20 mL de HA  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 3. Atribuição de parâmetros na RNL

Para iniciar o processo de RNL, deve-se definir a condutividade  $\kappa$  como variável independente e atribuir o valor de  $\alpha_m$  à incógnita  $a$ . A figura 5.3.1.2. ilustra a curva de titulação condutométrica simulada para o ácido HA e a RNL aplicada para esse sistema.



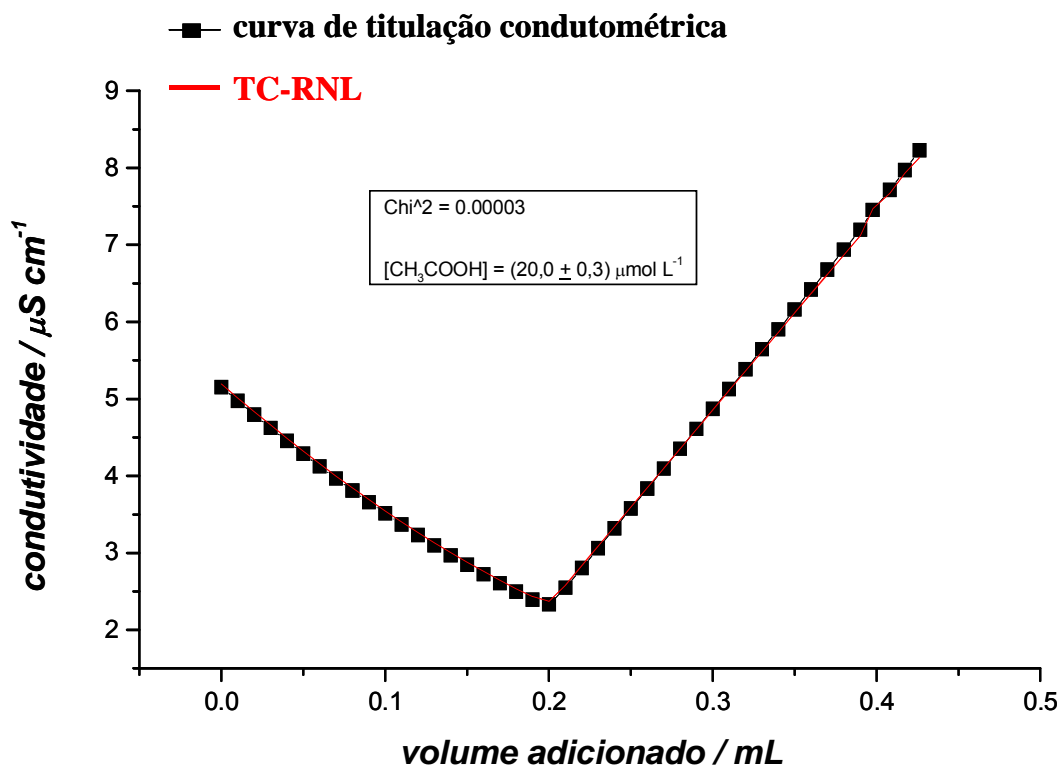


Figura 5.3.1.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em CH<sub>3</sub>COOH titulado com Ca(OH)<sub>2</sub> 1  $\text{mmol L}^{-1}$ . O valor retornado foi de (20,0 ± 0,3)  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

A equação de RNL foi testada para vários sistemas contendo apenas um componente titulável. O resultado retornado de concentração apresentou desvio inferior a 0,5 % em todos os casos.

Sistemas mais complexos, contendo até quatro espécies tituláveis, foram simulados no CURTIPOOT para verificar a capacidade do método proposto de análise dos dados condutométricos em discernir entre as diversas espécies presentes e determinar suas concentrações. Para que isso seja possível, colunas adicionais foram introduzidas na planilha de forma a acomodar o cálculo das frações molares de cada espécie protonável em função do pH.

Em estudos realizados aplicando RNL a curvas de titulação potenciométrica oriundas de sistemas bastante diluídos, verificou-se a impossibilidade de distinguir satisfatoriamente a contribuição de ácidos fracos

no sistema (no caso, ácidos acético e fórmico presentes na água de chuva). As constantes de protonação desses dois ácidos orgânicos são relativamente próximas ( $pK = 3,7$  para  $HCOOH$  e  $4,6$  para  $CH_3COOH$ ) e, no pH usual das amostras de água de chuva, ambos se encontram extensamente dissociados. Dessa forma, a determinação dessas espécies por TP-RNL só foi possível considerando esses dois ácidos de modo cumulativo.

Para, inicialmente, testar a potencialidade da TC-RNL na resolução de curvas de titulação condutométrica de sistemas diluídos, levou-se em consideração a estimativa acumulada dessas espécies ácidas, utilizando-se uma média das condutâncias iônicas à diluição infinita. A figura 5.3.1.3. ilustra a curva de titulação condutométrica para um sistema contendo 20 mL de uma mistura  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $CH_3COOH$  e  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $HCOOH$ , titulados com  $Ca(OH)_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

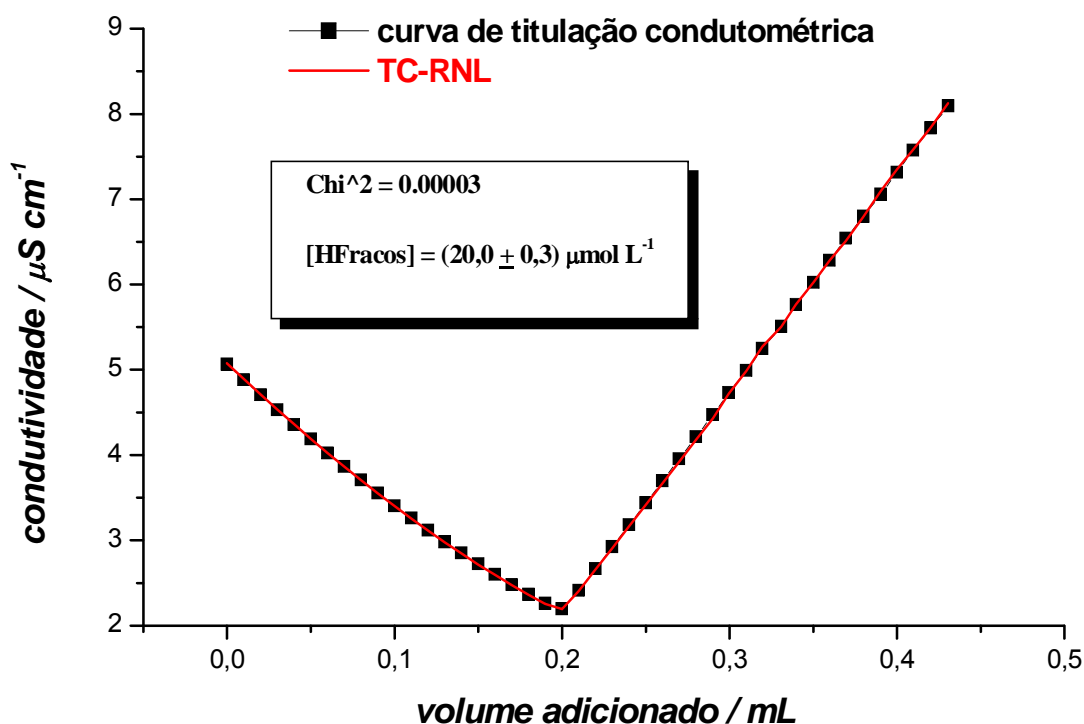


Figura 5.3.1.3.: RNL multiparamétrica de curva de titulação condutométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $CH_3COOH$  e  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $HCOOH$  titulado com  $Ca(OH)_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . As concentrações retornadas para a determinação cumulativa desses ácidos foi de  $(20,0 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Pode-se verificar que o resultado obtido para a determinação cumulativa desses dois ácidos foi bastante satisfatório. Durante os estudos de simulação, percebeu-se que, mesmo para soluções diluídas, os dados condutométricos permitiam a resolução desses ácidos fracos, uma vez que as inflexões obtidas para as titulações condutométricas dos ácidos acético e fórmico são bastante diferentes. A figura 5.3.1.4. ilustra as curvas de titulação condutométrica obtidas para soluções de ácido acético e fórmico,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  cada. Pode-se notar claramente a diferença no coeficiente angular do ramo da curva, antes do ponto estequiométrico, para cada um desses ácidos.

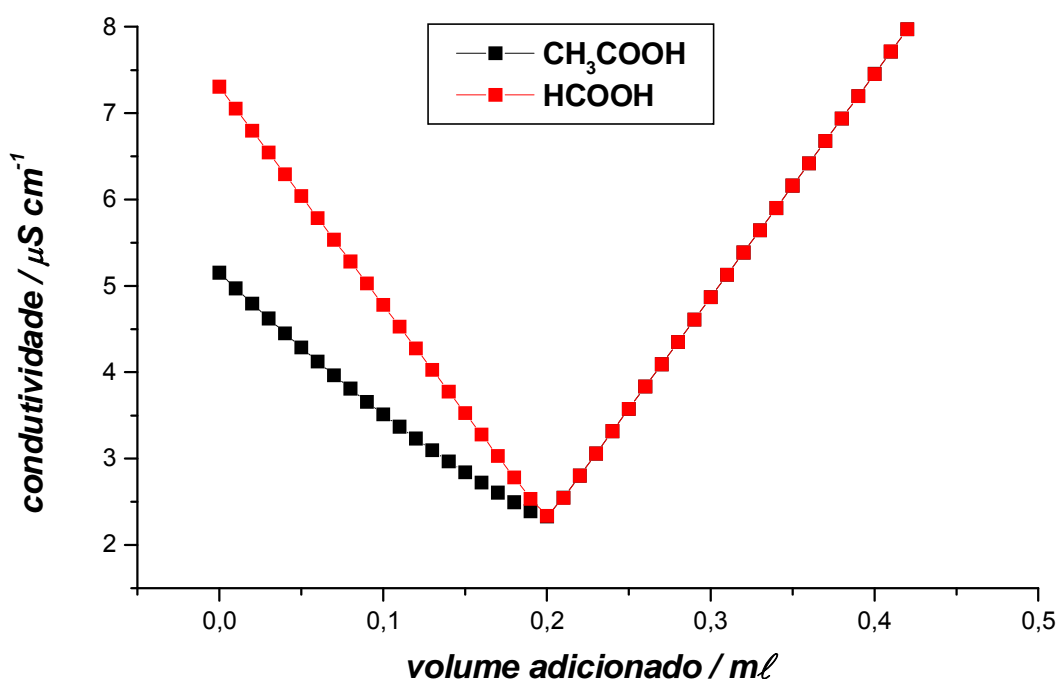


Figura 5.3.1.4.: Comparação entre as curvas de titulação condutométrica para sistemas simulados contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{HCOOH}$ . As intersecções obtidas para cada um desses ácidos são bastante diferentes, permitindo a sua quantificação em separado por TC-RNL.

A figura 5.3.1.5. mostra a RNL aplicada na curvas de titulação condutométrica de um sistemas contendo 20 mL de uma mistura  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{HCOOH}$  titulados com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

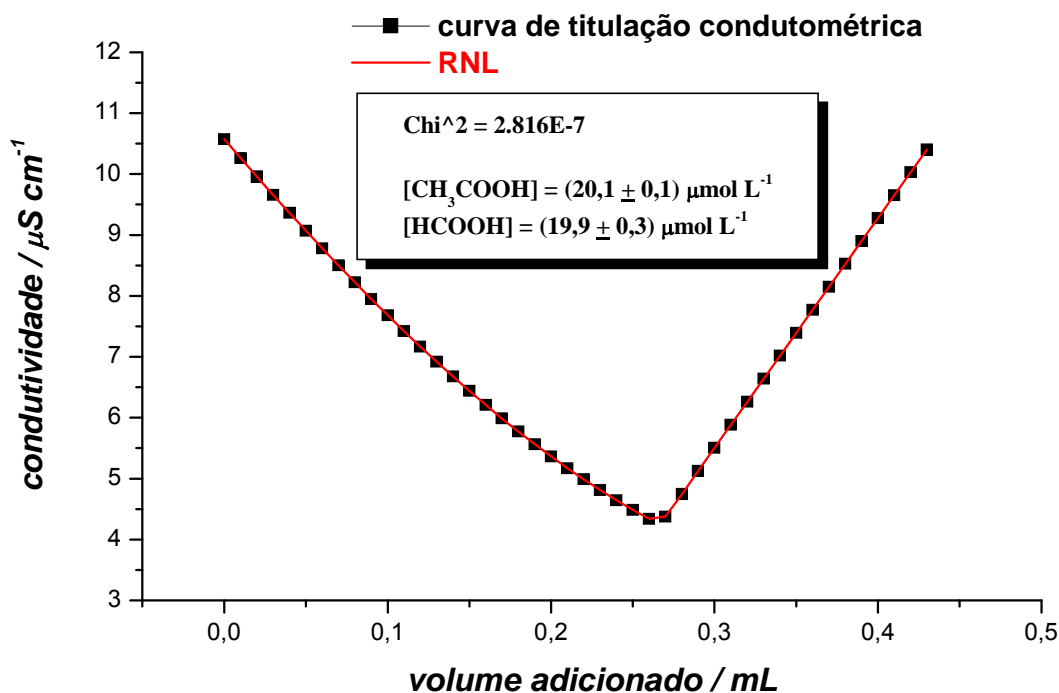


Figura 5.3.1.5.: RNL multiparamétrica de curva de titulação condutométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{HCOOH}$  titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . As concentrações retornadas foram de  $(20,1 \pm 0,1) \mu\text{mol L}^{-1}$  para o ácido acético e  $(19,9 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para o fórmico.

Visando o estudo de amostras de água de chuva, a equação de TC-RNL foi expandida para acomodar como incógnitas as concentrações de formiato, acetato, amônio, carbonato total (distinguindo o encontrado na amostra do existente no titulante), além da condutância de fundo devida a todas as espécies não tituláveis, inclusive os ânions provenientes de ácidos fortes, completamente dissociados.

Não foi possível estimar a contribuição dos ácidos fortes de modo direto, mas sim, subtraindo da condutância inicial medida a condutância calculada

para a fração dissociada das espécies cujas concentrações foram retornadas na RNL.

No ponto inicial de uma titulação condutométrica, apenas as espécies já ionizadas contribuem para o valor da condutância, incluindo o  $H^+$  proveniente de ácidos fortes. A figura 5.3.1.6. ilustra a curva de titulação condutométrica simulada de um sistema contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fracos,  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $NH_4^+$  e  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $CO_3^{2-}$  total, titulados com  $Ca(OH)_2$   $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

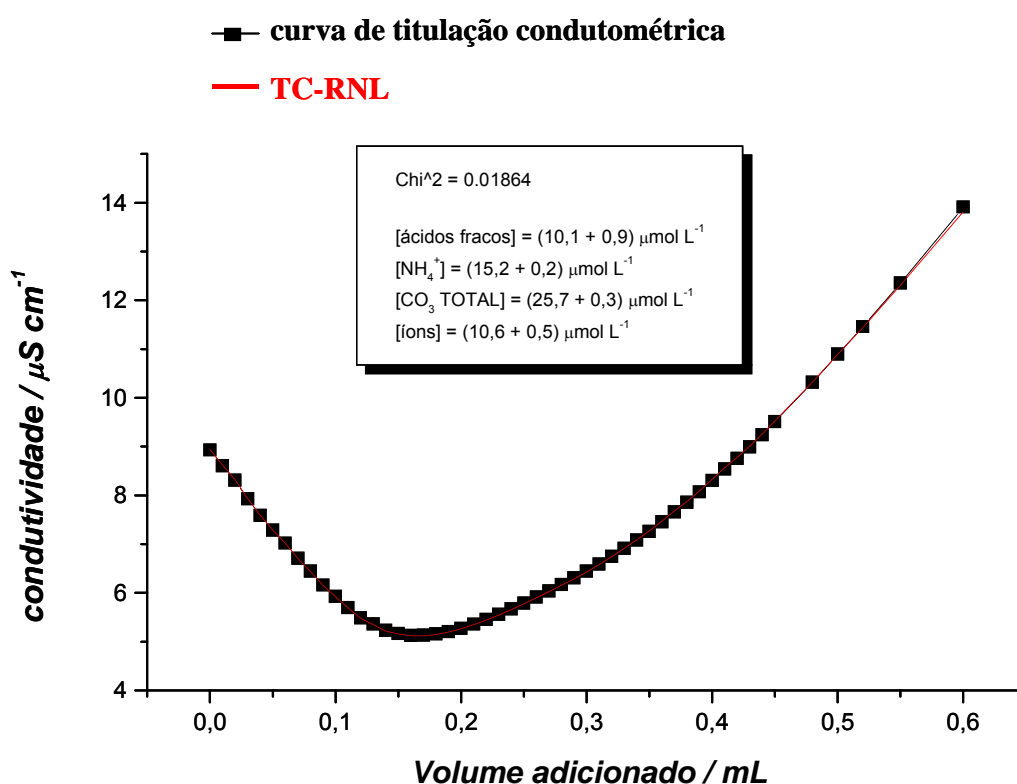


Figura 5.3.1.6.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de um sistema simulado contendo 20 mL de solução  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fracos,  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $NH_4^+$  e  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $CO_3^{2-}$  total (pH inicial = 4,77) titulado com  $Ca(OH)_2$   $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . As concentrações retornadas foram de  $(10,6 \pm 0,9) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes,  $(10,1 \pm 0,9) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fracos,  $(15,2 \pm 0,2) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $NH_4^+$ ,  $(25,7 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $CO_3^{2-}$  total.

Os resultados retornados para esse sistema foram bastante satisfatórios, principalmente considerando as baixas concentrações e a multiplicidade de componentes (seis parâmetros ajustáveis). Para todas as espécies consideradas, o valor de concentração encontrado está dentro do desvio estimado pelo programa. O teor de ácidos fortes, nesse caso, pôde ser extraído diretamente da concentração de íons livres (íons provenientes da dissociação completa dos ácidos fortes), já que não existem outras espécies iônicas nesse sistema simulado.

### **5.3.2. Estudos do efeito da dispersão dos dados na RNL aplicada à curvas de titulação condutométrica**

O método de TC-RNL mostrou-se adequado para estimar baixas concentrações de espécies ácidas/alcalinas para os sistemas ideais com dados isentos de erros. Entretanto, tal condição não representa o comportamento real de curvas de titulação condutométrica obtidas experimentalmente. Para se verificar o resultado retornado pela RNL quando dados de pH, volume e/ou condutividade apresentam alguma dispersão, simulou-se sistemas mais próximos de uma titulação real. Dispersão aleatória com distribuição gaussiana foi aplicada, em etapas de simulações sucessivas, ao pH ou ao volume de titulante adicionado, ou à condutividade.

Ao sistema contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4^+$ ,  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  total e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em demais espécies iônicas não-participantes dos equilíbrios ácido-base envolvidos, foi aplicada uma dispersão com desvio padrão de 0,01 aos valores de pH, 0,002 mL ao volume de titulante adicionado e 1% nos valores de condutividade. As figuras 5.3.2.1., 5.3.2.2. e 5.3.2.3. ilustram, respectivamente, o resultado da RNL aplicada à curva de titulação condutométrica do sistema titulado com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $70 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  aplicando dispersão apenas no pH, no pH e no volume e nos três parâmetros.

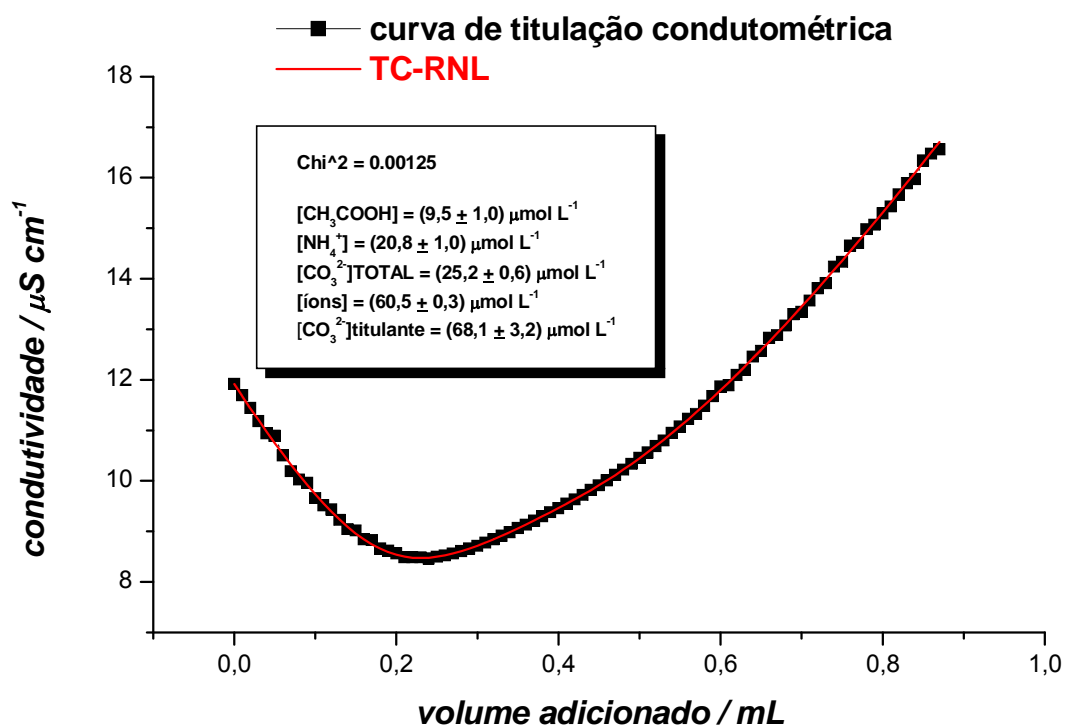


Figura 5.3.2.1.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de um sistema simulado, com dispersão de 0,01 no pH. O sistema contém 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fortes, 10 μmol L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>COOH, 20 μmol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 25 μmol L<sup>-1</sup> em CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> total e 50 μmol L<sup>-1</sup> em espécies iônicas que não participam dos equilíbrios ácido/base. As concentrações retornadas foram de (10,5 ± 1,5) μmol L<sup>-1</sup> para ácidos fortes, (9,5 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> para ácido acético, (20,8 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (25,2 ± 0,6) μmol L<sup>-1</sup> para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e (50,0 ± 0,3) para espécies iônicas não participantes dos equilíbrios ácido-base.

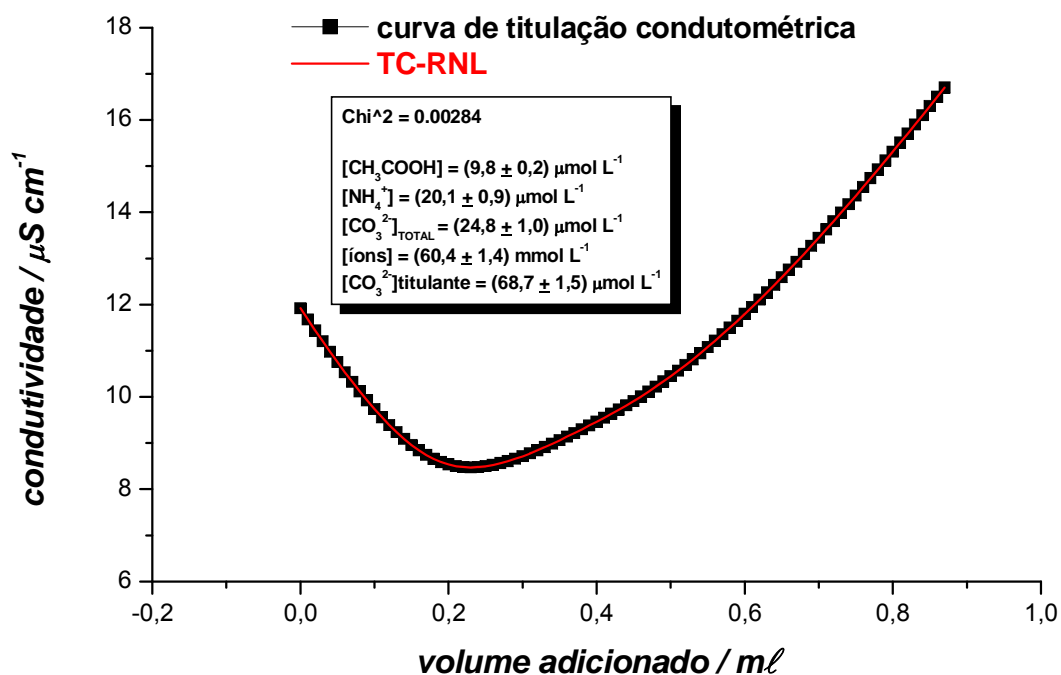


Figura 5.3.2.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de um sistema simulado, com dispersão de 0,002 mL no volume e 0,01 no pH. O sistema contém 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fortes, 10 μmol L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>COOH, 20 μmol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 25 μmol L<sup>-1</sup> em CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> total e 50 μmol L<sup>-1</sup> em espécies iônicas que não participam dos equilíbrios ácido/base. As concentrações retornadas foram de (10,4 ± 1,8) μmol L<sup>-1</sup> para ácidos fortes, (9,8 ± 0,2) μmol L<sup>-1</sup> para ácido acético, (20,1 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (24,8 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.



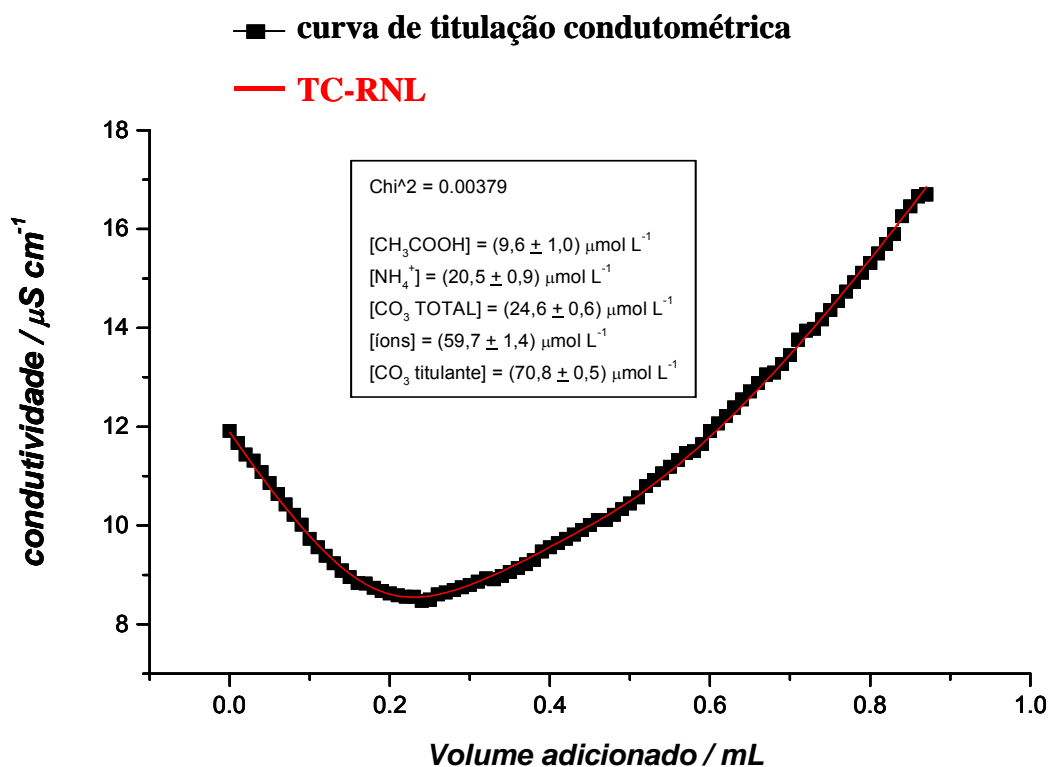


Figura 5.2.3.3.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de um sistema simulado, com dispersão de 0,002 mL no volume, 0,01 no pH e 1% na condutividade. O sistema contém 20 mL de solução 10 μmol L<sup>-1</sup> em ácidos fortes, 10 μmol L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>COOH, 20 μmol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 25 μmol L<sup>-1</sup> em CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> total e 50 μmol L<sup>-1</sup> em espécies iônicas que não participam dos equilíbrios ácido/base. As concentrações retornadas foram de (9,7 ± 1,4) μmol L<sup>-1</sup> para ácidos fortes, (9,6 ± 1,0) μmol L<sup>-1</sup> para ácido acético, (20,5 ± 0,9) μmol L<sup>-1</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (24,6 ± 0,6) μmol L<sup>-1</sup> para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Os valores de concentração retornados por TC-RNL, levando-se em conta a dispersão nos dados de pH, volume e condutividade do sistema foram bastante satisfatórios. A concordância dos valores ajustados coincide com os verdadeiros, dentro da incerteza estimada pelo programa de RNL. Assim, a aplicação desse método para a resolução de curvas de titulação condutométrica reais é considerada viável.

### 5.3.3. Aplicação da TC-RNL à análise de amostras sintéticas e reais de água de chuva

Amostras sintéticas e amostras de água de chuva coletadas entre janeiro e outubro de 2002 foram analisadas por titulação condutométrica. Para esse conjunto de amostras, foi realizada, simultaneamente, a titulação potenciométrica.

A figura 5.3.3.1. ilustra a curva de titulação condutométrica para uma amostra sintética contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCl,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCOOH e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em KCl titulados com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo aproximadamente  $70 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  dissolvido.

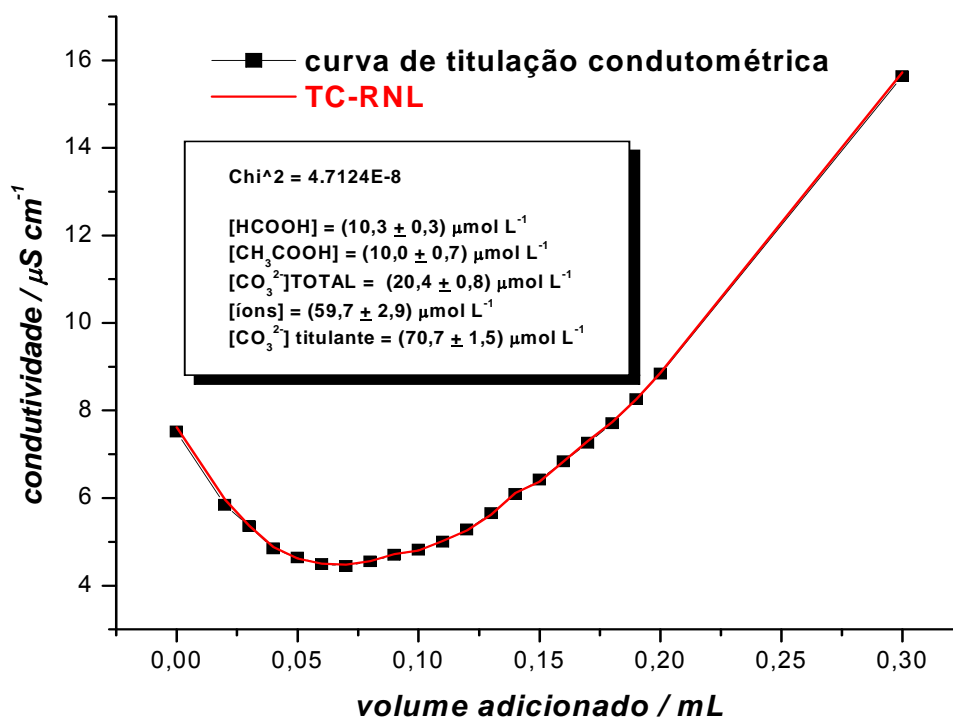


Figura 5.3.3.1.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de uma amostra sintética contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em ácidos fortes,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em HCOOH e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em espécies iônicas titulada com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $70 \mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$ . As concentrações estimadas foram de  $(9,7 \pm 2,9) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes,  $(10,0 \pm 0,7) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido acético,  $(10,3 \pm 0,3) \mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido fórmico,  $(20,4 \pm 0,8) \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $(59,7 \pm 1,5) \mu\text{mol L}^{-1}$  para as demais espécies iônicas, incluindo ânions provenientes de ácidos fortes.

Observe-se que a curva calculada com os parâmetros obtidos por RNL descreve perfeitamente a obtida com medidas experimentais. Mesmo em condições desfavoráveis de concentração e multiplicidade de componentes (condutância pequena e variando num estreito intervalo de condutividade), os desvios padrão relativos associados aos parâmetros determinados ficaram inferiores a 10%. Dada a potencialidade da TC-RNL na resolução de dados de curvas de titulação condutométrica tão desfavoráveis, explorou-se seu uso na determinação de espécies ácidas e básicas em amostras de água de chuva. A figura 5.3.3.2. ilustra a curva de titulação condutométrica e a RNL associada na análise de 20 mL de uma amostra de água chuva coletada em 23/09/04 no IQ-USP.

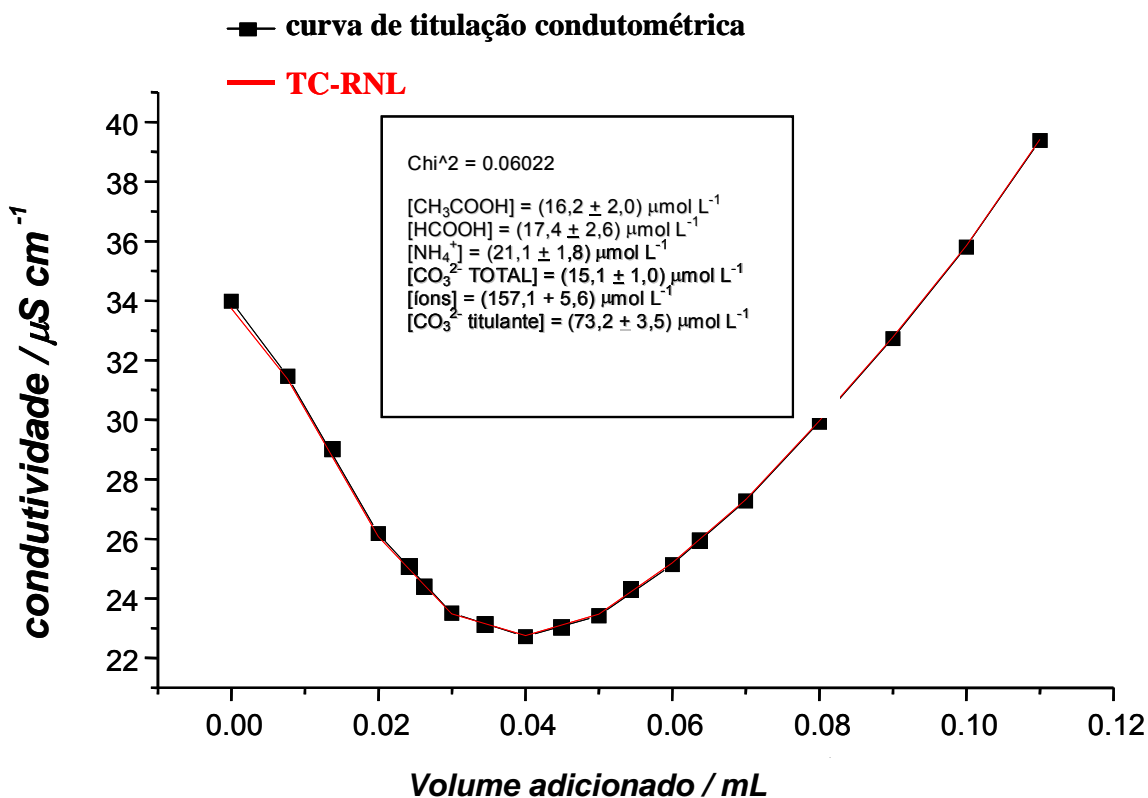


Figura 5.3.3.2.: RNL multiparamétrica da curva de titulação condutométrica de uma amostra de água de chuva (pH inicial = 4,22) titulada com Ca(OH)<sub>2</sub> 7,5 mmol L<sup>-1</sup>. As concentrações estimadas foram de (9,7 ± 1,4)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ácidos fortes, (16,2 ± 2,0)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido acético (17,4 ± 2,6)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ácido fórmico, (21,1 ± 1,8)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (15,1 ± 1,0)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e (157,1 ± 5,6)  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para as demais espécies iônicas.

CAPÍTULO VI – AVALIAÇÃO DA  
COMPOSIÇÃO IÔNICA DE AMOSTRAS  
DE CHUVA POR ELETROFORESE  
CAPILAR COM DETECÇÃO  
CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO E  
CROMATOGRAFIA  
DE ÍONS

## 6.1. ASPECTOS GERAIS

Usualmente, o método padrão de análise para íons em amostras de água de chuva é a cromatografia de íons (CI) (Valsecchi *et al.*, 1997). Recentemente, a atenção vem sendo voltada para a eletroforese capilar (CE) como uma nova e poderosa opção para a análise de íons (Kaniansky *et al.*, 1999; Fukushi *et al.*, 1999). Em CE, separações mais rápidas podem ser executadas com boa seletividade, alta eficiência, sensibilidade suficiente para a maioria das aplicações, e baixo consumo de amostra e reagentes.

Conseqüentemente, a CE é uma potencial alternativa à CI para análise de íons majoritários em amostras de água de chuva. A maioria dos compostos iônicos presentes na deposição úmida não absorve na região do UV ou visível do espectro. A metodologia usual para análise desses íons é a detecção indireta no UV ou dos Vis, requerendo a adição de um cromóforo ao eletrólito de corrida para originar picos negativos (devidos à diminuição na absorbância) durante a passagem da espécie (Deng, 1998; Fung *et al.*, 1998). Embora eficaz e amplamente aplicado, esse esquema resulta em limites de detecção menos favoráveis que a detecção direta. A detecção eletroquímica acoplada à CE ainda não foi extensamente aplicada a análises ambientais. A detecção por condutividade (usada universalmente em combinação com a CI) foi considerada para CE em alguns trabalhos para análise de águas de chuva (Valsecchi *et al.*, 1997; Rocha *et al.*, 2003; Fornaro *et al.*, 2003).

A construção de detectores para CE, seu acoplamento com o capilar e sua manutenção são, todavia, mais trabalhosos que para a CI devido às dimensões reduzidas. Por outro lado, a interferência do elevado campo elétrico para a separação dos analitos e os danos causados aos pequenos eletrodos expostos às amostras podem gerar problemas adicionais. O aumento da frequência do sinal durante as medidas de condutividade (oscilometria) possibilita a instalação dos eletrodos fora do capilar, superando esses problemas. Foi demonstrada a possibilidade de utilizar esta modalidade de detecção condutométrica sem contato (CCD) através do acoplamento dos dois eletrodos, em forma de anel, em torno do revestimento externo de poliimida do capilar de sílica fundida comumente utilizado em CE (Fracassi & do Lago, 1998, Zemann *et al.*, 1998). A resposta deste detector condutométrico sem

contato é devida, essencialmente, às diferenças de condutividade entre o eletrólito e o analito, tornando a modalidade muito interessante para a análise de íons.

Neste trabalho, a CE-CCD foi aplicada à análise das espécies iônicas majoritárias em água de chuva (dos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Comprovou-se em trabalhos de Rocha *et al.* (2003) e Fornaro & Gutz (2003) a simplificação da determinação analítica e a redução dos custos em estudos sistemáticos da deposição úmida. Adicionalmente, realizou-se, para um conjunto de amostras de chuva, uma análise comparativa dos resultados obtidos por CE-CCD para os ânions majoritários com os estimados por Cl, uma técnica de maior sensibilidade que a CE.

Como aperfeiçoamento, propôs-se a determinação adicional de  $\text{HCO}_3^-$  por CE-CCD nas mesmas amostras de chuva, modificando-se o eletrólito de corrida utilizado na CE. Isso possibilitou a quantificação de espécies derivadas do ácido carbônico, muito importantes no processo de acidificação da atmosfera.

## **6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.2.1. Determinação de espécies iônicas majoritárias em amostras de água de chuva por CZE-CCD**

Eletroferogramas de amostras reais de água de chuva podem ser vistos na figura 6.2.1.1. para os cátions (A) e para os ânions (B). Nesses exemplos, o mesmo tampão MES/His foi utilizado (diferindo somente pela presença do modificador de fluxo eletroosmótico na análise de ânions), produzindo uma excelente separação, tanto para cátions quanto para ânions, em curto espaço de tempo (em torno de 5 minutos).

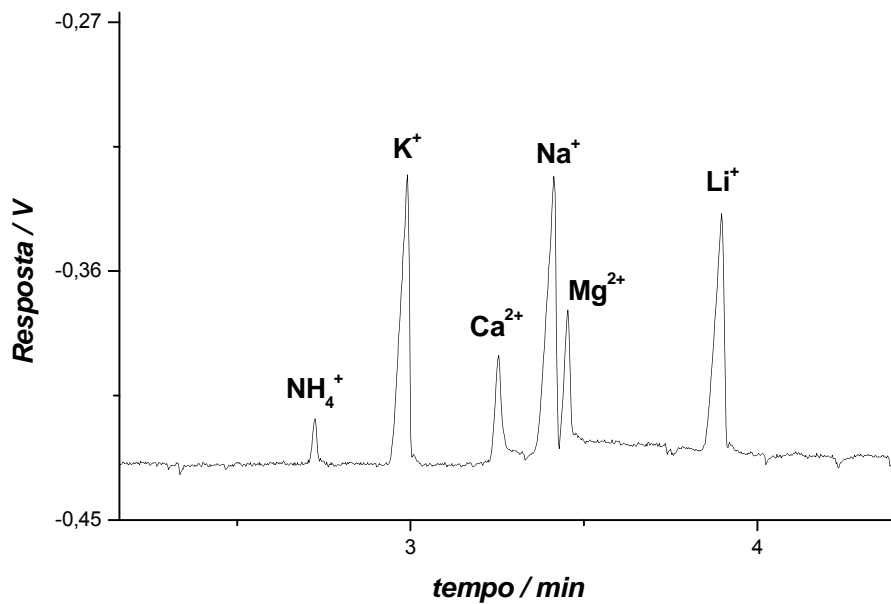


Figura 6.2.1.1. (A): Eletroferograma de análise de cátions, para a amostra de água de chuva coletada em 30/04/02, com tampão de corrida MES/His 20 mmol L<sup>-1</sup>, éter coroa 18-Crown-6 2,5 mmol L<sup>-1</sup>; voltagem aplicada de 20 kV, injeção hidrodinâmica (10 cm, 40 s); capilar de sílica fundida (d.i.=75µm, l=70cm); detector oscilométrico (600 kHz)

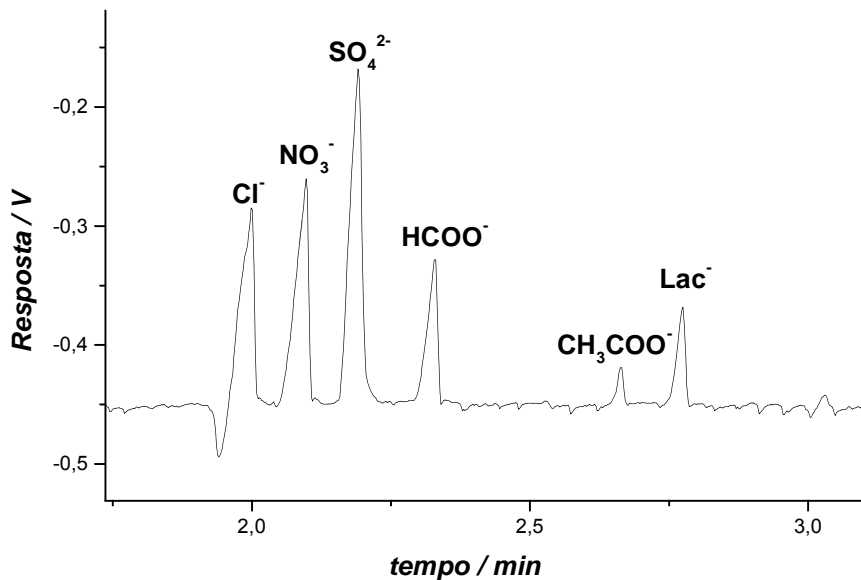


Figura 6.2.1.1. (B): . Eletroferograma de análise de ânions, para a amostra de água de chuva coletada em 30/04/02, com tampão de corrida 20 mmol L<sup>-1</sup> MES/His; 0,2 mmol L<sup>-1</sup> CTAB; voltagem aplicada -20 kV; injeção hidrodinâmica (10cm, 40s); capilar de sílica fundida (d.i.=75µm, l=70cm); detector oscilométrico (600 kHz).

A tabela 6.2.1.1. reproduz os limites de detecção (LD) para as espécies de interesse, correspondentes à concentração de analito que proporciona sinal 3 vezes superior ao desvio padrão do ruído da linha base. Estes limites de detecção são suficientemente baixos para a determinação da maior parte das espécies iônicas majoritárias.

*Tabela 6.2.1.1.:* limites de detecção (relação sinal/ruído = 3) obtidos por eletroforese capilar de zona com detecção condutométrica (CZE-CCD) para cátions e ânions.

<b>espécie</b>	<b>Limites de detecção / <math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>
$\text{NH}_4^+$	0,58
$\text{K}^+$	0,43
$\text{Ca}^{2+}$	0,38
$\text{Na}^+$	0,41
$\text{Mg}^{2+}$	1,1
$\text{Cl}^-$	2,1
$\text{NO}_3^-$	1,6
$\text{SO}_4^{2-}$	1,2
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	1,2
$\text{HCOO}^-$	1,1

Os limites de determinação correspondem a 3,3 vezes os valores de LD.

Resumidamente, os LDs obtidos com a CZE-CCD (tabela 6.2.1.1.) não podem ainda competir com os proporcionados pela CI, mas atendem às necessidades da aplicação pretendida aqui e se mostram favoráveis quando comparados com os valores da literatura para CZE com detecção UV indireta (Krivácsy *et al.*, 1997).

O balanço iônico para cada uma das amostras analisadas estava dentro da diferença sistemática de 12% na média. A figura 6.2.1.2. mostra a correlação entre o balanço iônico para cátions e para ânions nas amostras de água de chuva analisadas por CZE-CCD. Na somatória da concentração total de cátions em água de chuva, considerou-se também a concentração de  $\text{H}^+$  obtida através da medida de pH das amostras analisadas.



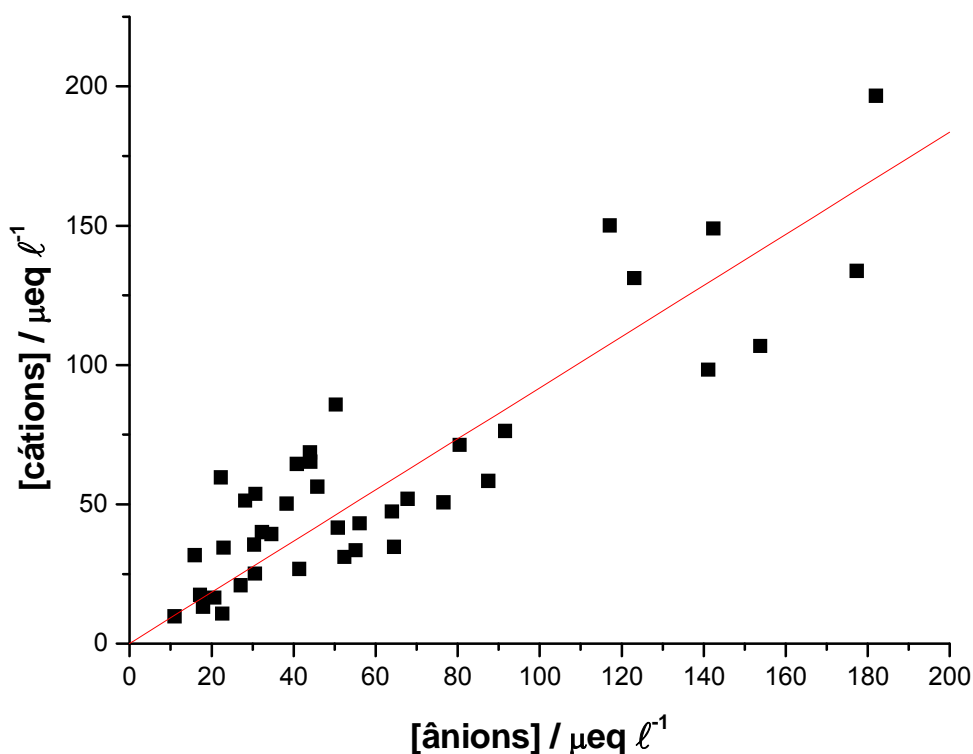


Figura 6.2.1.2.: correlação entre o teor de cátions e de ânions (em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) estimado por CZE-CCD para as amostras de chuva analisadas.

Os valores de concentração iônica estimados por CZE-CCD e pela medida de pH permitiram o cálculo de condutância para cada amostra. A média das condutâncias calculadas foi de  $(17 \pm 9) \mu\text{S cm}^{-1}$  favoravelmente comparáveis com as medidas  $(15 \pm 11) \mu\text{S cm}^{-1}$ . Estas verificações indicam a qualidade dos dados de concentração determinados para os íons majoritários por CZE-CCD e mostram que outras espécies iônicas, desprezadas aqui como o  $\text{NO}_2^-$  ou o  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  tem importância secundária nas amostras disponíveis.

Na Tabela 6.4.1.2. são apresentados os teores dos íons (incluindo  $\text{H}^+$  estimado por medidas de pH) das amostras de água de chuva.

Tabela 6.4.1.2.: Concentrações médias (em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) dos íons majoritários em água de chuva, determinadas por eletroforese capilar com detecção oscilométrica sem contato. Conjunto de 54 amostras coletadas entre janeiro e outubro de 2002.

<b>espécie</b>	<b>máxima</b>	<b>mínima</b>	<b>média</b>	<b>MPV</b>
<b><math>\text{NH}_4^+</math></b>	59,6	3,0	18,8	16,1
<b><math>\text{K}^+</math></b>	8,8	3,1	4,8	13,3
<b><math>\text{Na}^+</math></b>	36,3	3,2	5,8	9,8
<b><math>\text{Ca}^{2+}</math></b>	31,0	3,2	15,7	11,6
<b><math>\text{Mg}^{2+}</math></b>	22,4	3,3	4,9	5,8
<b><math>\text{Cl}^-</math></b>	89,2	6,4	8,6	23,1
<b><math>\text{NO}_3^-</math></b>	80,2	5,0	21,1	20,9
<b><math>\text{SO}_4^{2-}</math></b>	50,8	6,0	16,5	15,0
<b><math>\text{HCOO}^-</math></b>	6,7	3,7	4,0	1,7
<b><math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math></b>	6,2	3,3	2,0	1,0
<b><math>\text{H}^+</math></b>	56,2	3,5	11,8	8,7
<b>cátions*</b>			61,3	54,9
<b>ânions*</b>			64,0	57,4

Durante o período estudado, a variabilidade das concentrações dos ânions e cátions foi muito elevada e apresentou uma distribuição não normal, como mostrado, respectivamente, nas figuras 6.4.1.3. e 6.4.1.4., utilizando como parâmetro de análise a média ponderada pelo volume (MPV). O cátion predominante durante a maior parte do período foi o  $\text{NH}_4^+$ , eventualmente, o  $\text{Ca}^{2+}$  ou o  $\text{H}^+$ ; entre os ânions, ficaram em evidência o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , por vezes, o cloreto. Estes resultados não destoam do que vem sendo observado ao longo dos anos na região metropolitana, sendo que diversas interpretações vêm sendo discutidas na literatura (Rocha *et al.*, 2003; Fornaro & Gutz, 2003; Leal *et al.*, 2004) e não serão aqui reproduzidas por questões de brevidade.

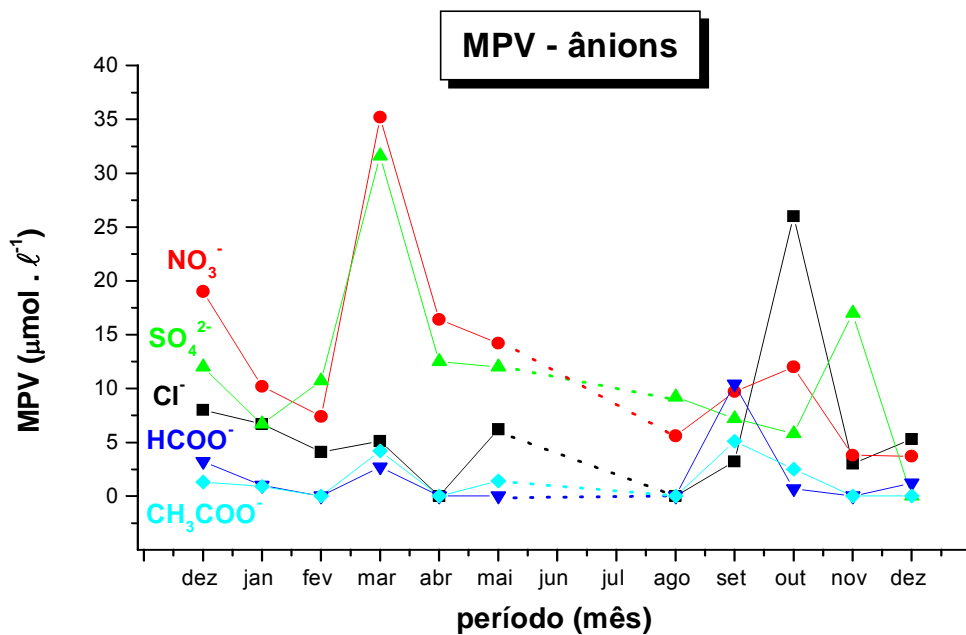


Figura 6.4.1.3.: Variação das concentrações dos ânions ao longo do período amostrado. Conjunto de 54 amostras coletadas entre janeiro e outubro de 2002.

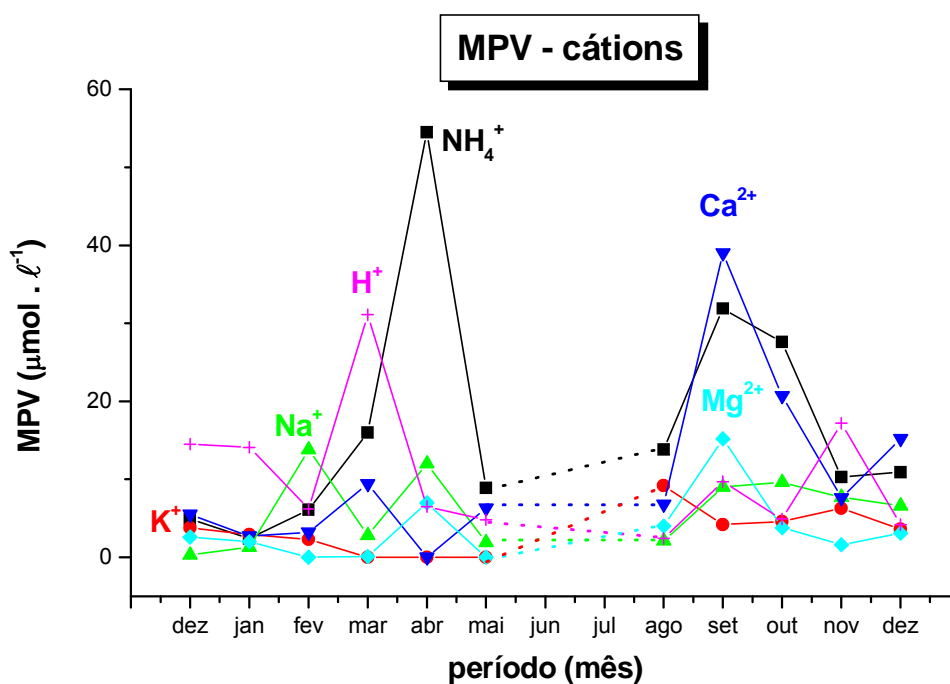


Figura 6.4.1.4.: Variação das concentrações dos cátions ao longo do período amostrado. Conjunto de 54 amostras coletadas entre janeiro e outubro de 2002.

Durante o período de maio a agosto de 2002, representado pela linha tracejada, não houve deposição úmida coletável, coincidindo com o período de inverno na região metropolitana de São Paulo onde os fenômenos de inversão térmica são freqüentes.

#### 6.4.2. Determinação de $\text{HCO}_3^-$ em amostras de água de chuva por CZE-CCD

Um novo conjunto de amostras, coletadas entre janeiro e maio de 2004, foi analisado por CZE-CCD para a determinação do teor iônico, inclusive de  $\text{HCO}_3^-$ , nas amostras de água de chuva. A figura 6.4.2.1. ilustra o eletroferograma obtido para a análise de um padrão utilizando como eletrólito de corrida TRIS/TAPS  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  e CTAH  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  como inversor de fluxo eletrosmótico.

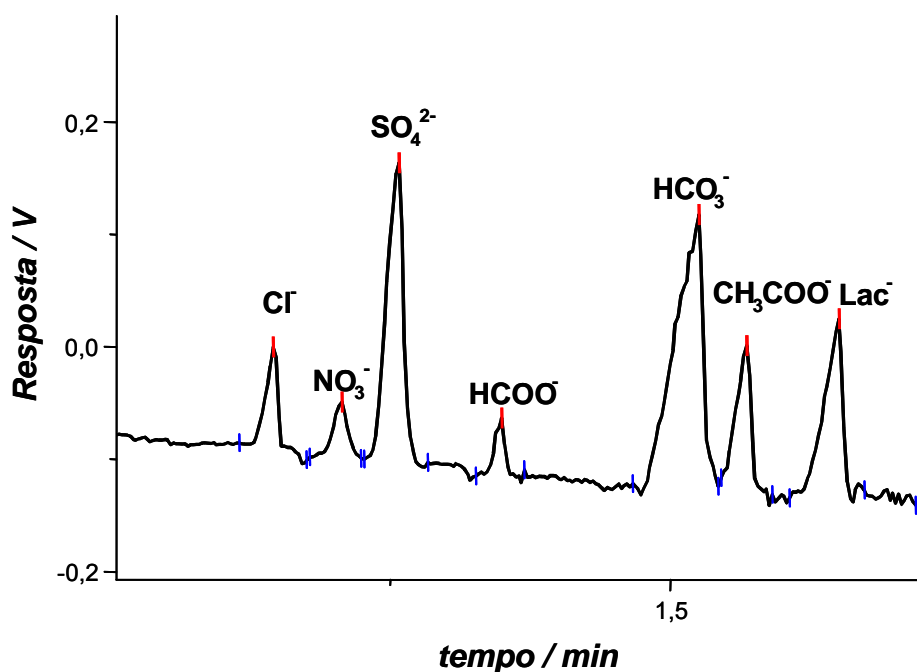


Figura 6.4.2.1.: Eletroferograma de análise de ânions com tampão de corrida  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  TRIS/TAPS,  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  CTAH; voltagem aplicada  $-25\text{KV}$ ; injeção hidrodinâmica ( $10\text{cm} / 40\text{s}$ ); capilar de sílica fundida ( $75 \mu\text{m}$ ,  $70\text{cm}$ ); detector oscilométrico ( $600 \text{ kHz}$ ).

A determinação de  $\text{HCO}_3^-$  por CZE-CCD pode ser uma alternativa rápida e eficiente para a determinação dessa espécie. Adicionalmente, esse sistema de corrida permite a determinação simultânea de outras espécies aniônicas, especialmente em amostras ambientais.

#### 6.4.3. Determinação de ânions majoritários em água de chuva por CI

Algumas amostras de água de chuva do primeiro período de coleta, selecionadas por apresentarem resultado mais discrepante entre o teor de cátions e de ânions estimado por CZE-CCD com tampão MES/His, foram analisadas em moderno equipamento de cromatografia de íons (lab. Prof. Pedrotti, na Universidade Presb. Mackenzie). Na figura 6.4.3.1. pode-se observar o cromatograma obtido na injeção de uma das amostras de água de chuva.

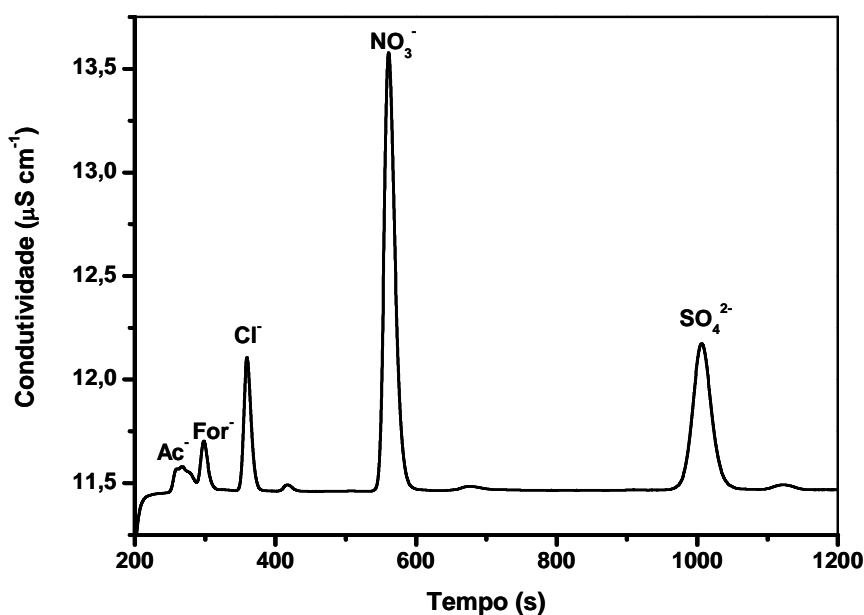


Figura 6.4.3.1.: Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada dia 04/06/02. Concentrações de ânions para a amostra de água de chuva:  $\text{Ac}^-$   $23,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{For}^-$   $7,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$   $22,06 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $76,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   $32,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Analisando-se os dados comparativos para a concentração obtida de ânions por CI e CZE, pode-se notar uma boa correlação entre os resultados, considerando as incertezas relativas a cada medida. Exceção a esse fato é o íon  $\text{Cl}^-$  que apresentou desvios muito altos, chegando a uma diferença de  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  em algumas das amostras. Possivelmente, o desvio entre as duas concentrações estimadas para esse íon está associado às medidas feitas por CZE, vez que o limite de detecção (e, conseqüentemente, o de quantificação) para cloreto é relativamente alto nessas condições trabalhadas na eletroforese. Ademais, o sinal correspondente ao  $\text{Cl}^-$  aparece logo após a “vacância” negativa proveniente do  $\text{Br}^-$  proveniente do CTAB utilizado no eletrólito de corrida. Uma alternativa para a minimização dessa interferência é a substituição do ânion associado ao surfactante, por exemplo, o CTAH (hidróxido de cetiltrimetilamônio). O total desaparecimento da “vacância” ao banir-se o brometo do modificador de fluxo no eletrólito de corrida pode ser observado na figura 6.4.2.1. Para trabalhos futuros, recomenda-se este eletrólito, com a convicção de que a melhora na exatidão das quantificações de cloreto terá reflexos positivos no balanço iônico total das amostras de água de chuva e na intercomparação de resultados com a CI.

**CAPÍTULO VII – COMPARAÇÃO ENTRE  
METODOLOGIAS PROPOSTAS PARA A  
ANÁLISE DE ESPÉCIES EM AMOSTRAS  
DE ÁGUA DE CHUVA**

## 7.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS DE TP-RNL E TC-RNL PARA A ANÁLISE DE AMOSTRAS DE CHUVA

Para a validação dos resultados obtidos por TP-RNL e TC-RNL para a análise das amostras de água de chuva coletadas, procedeu-se à comparação direta entre os dados de concentração retornados pelas duas técnicas. A figura 7.1.1. demonstra a correlação obtida entre esses resultados para  $H^+$  proveniente de ácidos fortes.

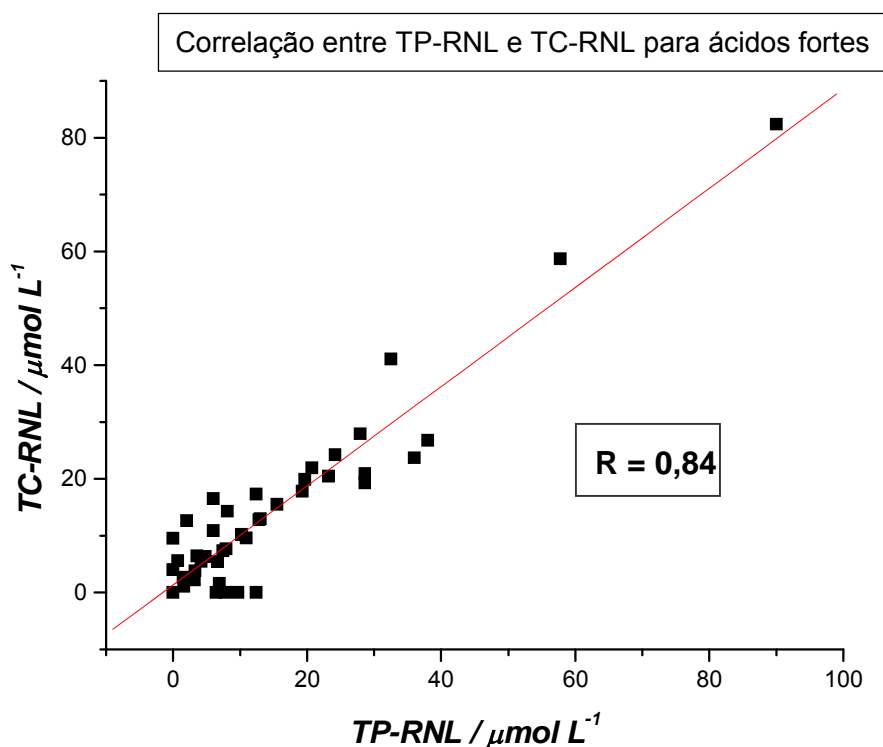


Figura 7.1.1.: comparação dos resultados obtidos para ácidos fortes através da TP-RNL e TC-RNL

As discrepâncias observadas decorrem da acumulação de erros nestes métodos indiretos de estimar a contribuição dos ácidos fortes para a acidez da chuva pelas duas técnicas. Provavelmente, os valores obtidos através da subtração da contribuição individual das espécies na condutividade inicial determinados por TC-RNL sejam mais precários que os das titulações potenciométricas, pois há um encadeamento maior de incertezas associadas a todas as outras espécies ácidas/básicas presentes no sistema. Adicionalmente,



cabe ressaltar que os dados de TP são requeridos para alimentar o sistema de TC-RNL.

A comparação direta entre a TP-RNL e a TC-RNL para os ácidos acético e fórmico não foi possível, vez que foi necessário determiná-los cumulativamente na titulação potenciométrica. Assim, somou-se, previamente, a concentração de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e de  $\text{HCOO}^-$  retornadas por TC-RNL. Em apenas um terço das amostras analisadas foi possível identificar a presença de ácidos orgânicos (figura 7.1.2).

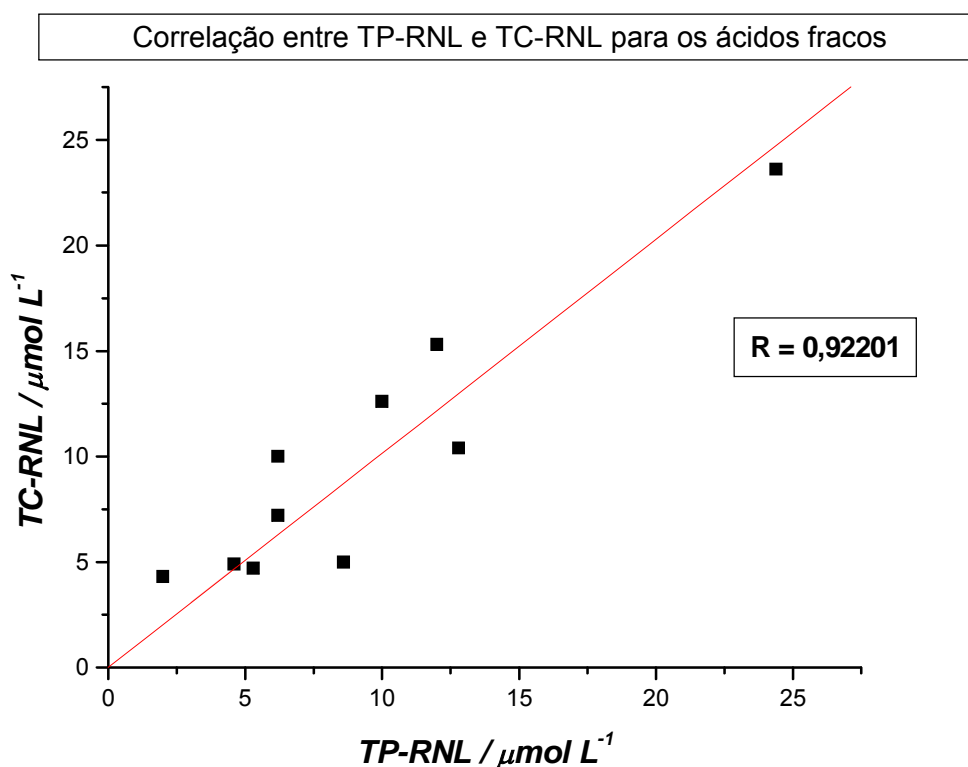


Figura 7.1.2.: comparação dos resultados obtidos para ácidos fracos ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{HCOOH}$ ) através da TP-RNL e TC-RNL.

Para o cátion  $\text{NH}_4^+$ , o mesmo procedimento de comparação foi feito, obtendo-se os resultados ilustrados na figura 7.1.3. Praticamente todas as amostras coletadas apresentaram teores de amônio mensuráveis por ambas as técnicas e os valores obtidos mostram-se concordantes dentro da incerteza associada.

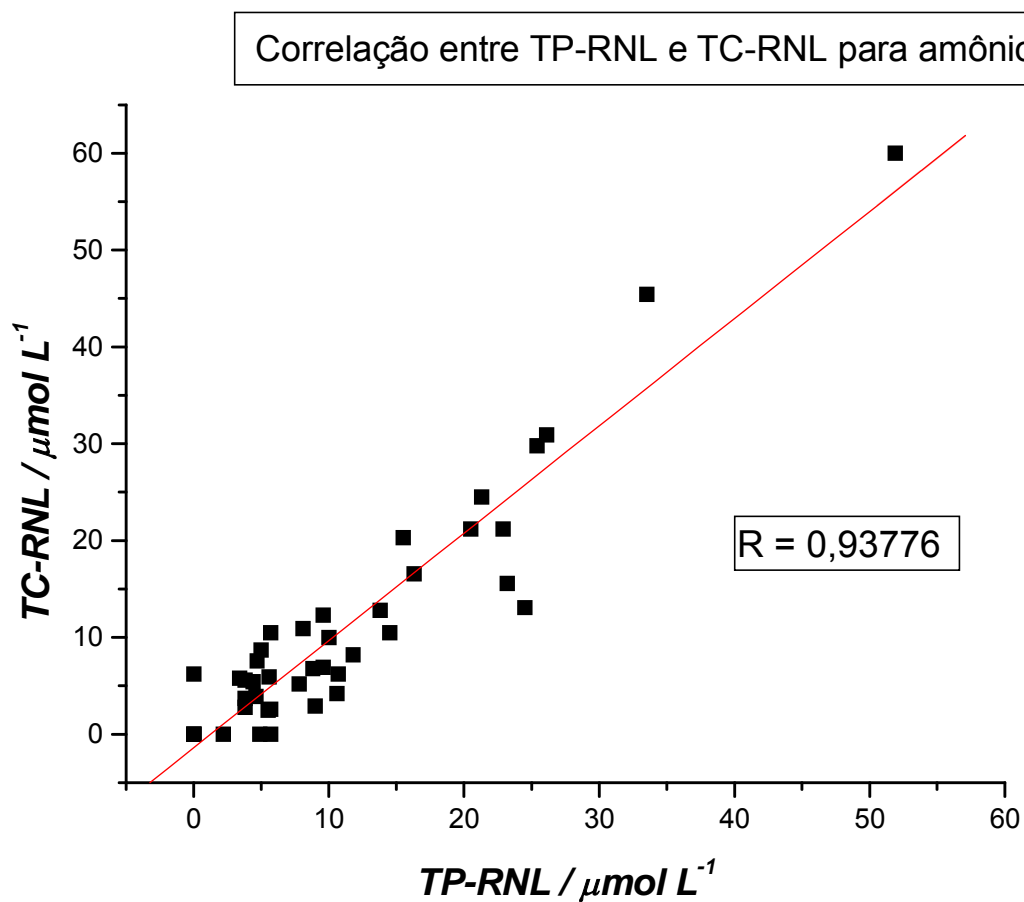


Figura 7.1.3.: comparação dos resultados obtidos para  $\text{NH}_4^+$  através da TP-RNL e da TC-RNL.

O mesmo procedimento de comparação direta entre TP-RNL e TC-RNL foi aplicado ao  $\text{HCO}_3^-$ , obtendo-se os resultados apresentados na figura 7.1.4. Praticamente todas as amostras apresentaram teores de bicarbonato em torno de  $(25 \pm 10) \mu\text{mol L}^{-1}$ .

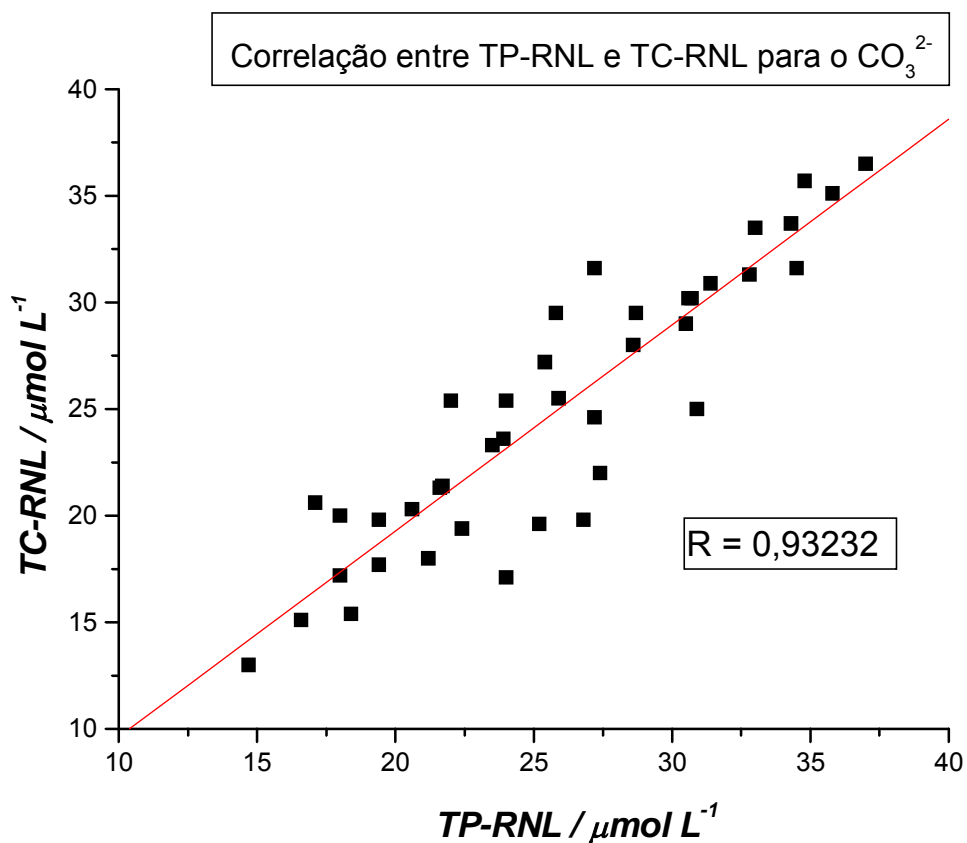


Figura 7.1.4.: comparação dos resultados obtidos para  $\text{CO}_3^{2-}$  total através da TP-RNL e da TC-RNL.

Em suma, comparando-se os resultados obtidos para ácidos dissociados, ácidos pouco dissociados, amônio e bicarbonato por TP-RNL e TC-RNL, verificou-se uma correlação entre os valores de concentração determinados por ambas as técnicas. Todavia, pode-se observar desvios superiores à 10% para algumas amostras, o que não chega a surpreender quando as concentrações de trabalho são tão baixas que se avizinham ao limite de detecção de ambas as técnicas (estimado por volta de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ )

## 7.2. COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS PROPOSTAS PARA A ANÁLISE DE ESPÉCIES ÁCIDAS/BÁSICAS MAJORITÁRIAS EM ÁGUA DE CHUVA

A comparação entre TP-RNL, TC-RNL e CE-CCD para os pares ácido acético/acetato e ácido fórmico/formiato não foi possível vez que foi necessário determiná-los cumulativamente nas titulações potenciométricas. Assim, somou-se previamente as concentrações de acetato e formiato retornadas por TC-RNL e CZE-CCD para preparar a figura 7.2.1. Como já dito anteriormente, em apenas 1/3 das amostras analisadas foi possível verificar a presença de tais ácidos orgânicos.

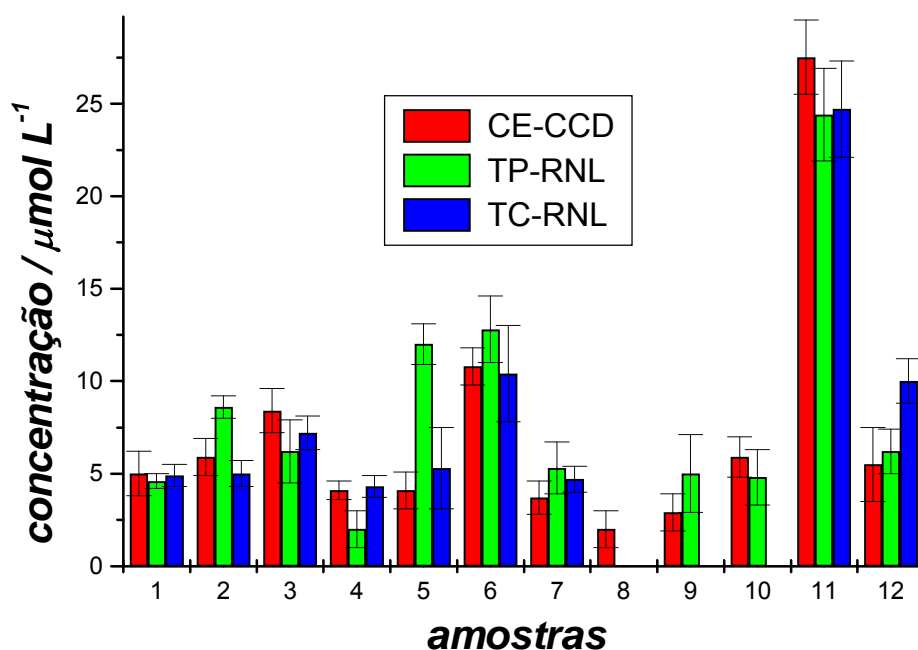


Figura 7.2.1.: comparação dos resultados obtidos para ácidos fracos ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{HCOOH}$ ) através da CZE-CCD, TP-RNL e TC-RNL.

O novo conjunto de amostras de água de chuva, coletado entre janeiro e maio de 2004, foi analisado por TP-RNL, TC-RNL e CZE-CCD, utilizando, para

a determinação eletroforética, o novo sistema de corrida descrito no item 3.1.4. A figura 7.2.2 demonstra a correlação entre os resultados obtidos para  $\text{HCO}_3^-$  total nas três técnicas empregadas.

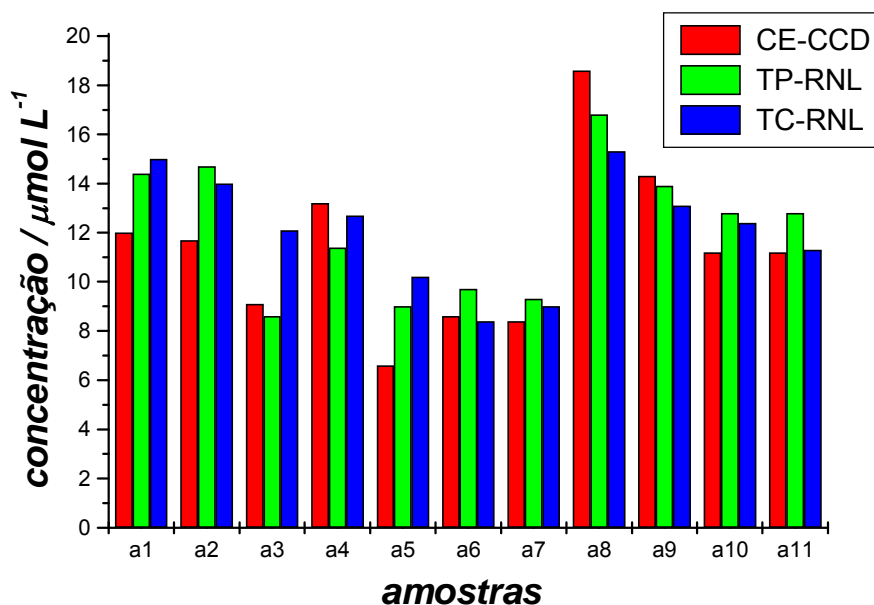


Figura 7.2.2.: comparação dos resultados obtidos para  $\text{HCO}_3^-$  através da CZE-CCD, TP-RNL e TC-RNL. Conjunto de amostras coletadas entre janeiro e maio de 2004.

Os resultados estimados para a concentração de carbonato total pelas três técnicas foram bastante próximos, considerando-se as incertezas associadas a cada metodologia e os baixos níveis de concentração.

# CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

## 8.1. CONCLUSÕES

A análise de amostras de água de chuva por titulação potenciométrica com dados avaliados por RNL com inversão de coordenadas mostrou-se apropriada para a quantificação e especiação de águas de chuva, sendo superior a métodos gráficos e de linearização. Estudos por simulação e com amostras sintéticas revelaram que, à medida que aumenta o número de componentes presentes em baixas concentrações, ampliam-se os desvios entre os valores reais e os recuperados por TP-RNL. Atribui-se essa incerteza à inexistência de dados abaixo do pH original da amostra (titulação adicional da amostra com ácido forte poderia minimizar esta deficiência) e, para as amostras reais, à dispersão das medidas para amostras tão diluídas e de baixa força iônica além do tempo de resposta relativamente longo do eletrodo de vidro a cada adição do titulante que pode, inclusive, resultar em erro sistemático, quando as leituras são feitas antes sem aguardar a estabilização.

Para as desfavoráveis amostras de água de chuva, a análise por TP-RNL permitiu quantificar satisfatoriamente pelo menos 4 parâmetros: soma de ácidos fortes, soma de ácidos fracos com pK próximo a 4 (principalmente ácido acético e fórmico), soma de bases fracas com pK=9,1 (principalmente  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) e de  $\text{HCO}_3^-$  na amostra e no titulante.

A medida de condutividade das amostras de chuva revela muito pouco acerca dos contribuintes individuais, mas titulações condutométricas aliadas a medidas de pH podem auxiliar na elucidação dos equilíbrios existentes no sistema. A grande inovação do trabalho foi aliar as pouco seletivas titulações condutométricas ao método de RNL multiparamétrica. Para tanto, desenvolveu-se uma equação baseada na contribuição das espécies em cada valor de pH e a condutância iônica do sistema naquela condição (TC-RNL) permitiu a análise de curvas de titulação condutométrica de soluções muito diluídas e com vários componentes tituláveis, mesmo quando não apresentam segmentos lineares ou intersecções pouco nítidas.

A idéia de alimentar a equação de TC-RNL com valores de pH, adquiridos de medidas potenciométricas realizadas simultaneamente, promoveu a elaboração de um método quimiométrico de análise bastante robusto e simples, com tempo de análise não muito superior ao despedido

apenas nas titulações potenciométricas. O método mostrou ser possível a quantificação de espécies ácidas/básicas em amostras diluídas, como as de água de chuva.

Estudos por simulação comprovaram o funcionamento do novo método de TC-RNL assistido por medidas de pH. Para quatro componentes tituláveis, as concentrações de partida foram recuperadas com erros relativos inferiores a 1%. Em amostras reais de chuva, a TC-RNL permitiu distinguir entre as contribuições dos ácidos acético e fórmico, tarefa impossível por TP-RNL (só fornece o valor cumulativo). Na mesma regressão, permite obter também as concentrações de amônio, bicarbonato e a estimativa do conteúdo total de espécies iônicas inertes (não participam dos equilíbrios ácido-base no intervalo de pH explorado).

A correlação entre as concentrações estimadas por TP-RNL e TC-RNL foi mais satisfatória ( $R=0,92$ ) para ácidos fracos, amônio e bicarbonato que para o total de ácidos fortes ( $R=0,84$ ), vez que são calculados por diferença, ao lado de ácidos fracos significativamente dissociados. No caso das amostras reais, a presença eventual de concentrações não desprezíveis de espécies não incluídas no modelo simplificado (p.ex., ácidos nitroso ou oxálico) pode passar despercebida nas regressões de rotina, sendo que essas espécies aparecerão somadas às de pK mais próximo. Todavia, sua inclusão num modelo ampliado pode ser considerada em regiões em que a chuva é mais rica nesses componentes.

A aplicabilidade da técnica da CZE-CCD com tampão de corrida MES/HIS, recentemente apresentada na literatura para a análise dos componentes iônicos majoritários em a água de chuva foi confirmada ao se avaliar as amostras do primeiro ciclo de coleta desta dissertação (janeiro à outubro de 2002). O mesmo tampão serviu para a separação de cátions e ânions, com curto tempo de análise, possibilitando a aplicação rotineira do método. Somente para o íon cloreto, a intercomparação com resultados obtidos por cromatografia de íons se mostrou insatisfatória. Atribuiu-se o desvio ao pico negativo (vacância) que precede o pico do íon cloreto em muitos eletroferogramas, vez que prejudica a integração da área durante a quantificação. Essa “vacância” na condutividade medida pode estar associada



ao  $\text{Br}^-$  proveniente do CTAB. O uso de CTAH como modificador de fluxo eletroosmótico no eletrólito de corrida levou à minimização deste problema.

O método baseado no eletrólito TRIS/TAPS + CTAH representa um avanço significativo na análise de ânions em chuva, vez que permite a determinação simultânea de  $\text{HCO}_3^-$  ao lado das outras cinco espécies aniônicas usualmente encontradas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

Os resultados para a concentração de  $\text{HCO}_3^-$  total obtidos por três técnicas distintas, CZE-CCD, TP-RNL e TC-RNL, para amostras do segundo ciclo de amostragem foram concordantes dentro das incertezas associadas a cada uma delas.

## 8.2. PERSPECTIVAS

No presente trabalho, os métodos desenvolvidos de RNL multiparamétrica foram aplicados na análise de titulações potenciométricas e condutométricas de amostras de água de chuva. A aplicação da TC-RNL e TP-RNL na análise de outras amostras serviria para a validação dos recursos quimiométricos propostos. Entretanto, deve-se considerar que para matrizes mais complexas ou concentradas, com múltiplos componentes, tituláveis ou não, poderá ser necessário levar em conta o efeito da força iônica do sistema, seja por ajuste a valor constante (interferindo com a condutometria), seja aplicando correções nos cálculos por equações consagradas; no caso de espécies com constantes de protonação bastante próximas e que não possam ser resolvidas pelo programa, pode-se lançar mão da determinação cumulativa, tal como demonstrado na TP-RNL dos ácidos acético e fórmico.

Os métodos desenvolvidos prestam-se à automação, desejável na análise rotineira de amostras de chuva. Há tituladores potenciométricos automáticos no mercado (mas não há condutométricos). Não se vê desafio técnico insuperável em programar um microcomputador com placa de interface para intercambiar as amostras, realizar as adições de titulante, fazer aquisição de dados potenciométricos e condutométricos e analisar os dados. Para as titulações potenciométricas, a microbureta motorizada, de custo elevado, poderia ser vantajosamente substituída pela geração coulométrica do titulante *in situ*. Esta alternativa também minimizaria a interferência do  $\text{CO}_2$ , proveniente, em grande

parte, do  $\text{CO}_3^{2-}$  acumulado no titulante. Entretanto, o processo de geração coulométrica, normalmente, requer presença de eletrólito de suporte, o que reduziria a precisão das titulações condutométricas, ou mesmo as inviabilizaria.

O equipamento completo para TP-TC-RNL é suficientemente compacto e robusto e tem baixo consumo de energia, o que permite sugerir seu uso em campo ou em estações ou pontos de amostragem, evitando os problemas de decomposição e contaminação associados ao armazenamento de amostras por períodos prolongados.

Um aperfeiçoamento que se propõe para o método computacional é a regressão simultânea sobre os dados potenciométricos e condutométricos, de forma a minimizar o desvio quadrático de ambos os conjuntos de dados, o que irá requerer ponderação dos dados para levar em conta as diferenças na precisão.

Uma aplicação previsível da análise conjunta de dados potenciométricos e condutométricos é a determinação de grupos funcionais de caráter ácido ou básico em ácidos polifuncionais, como é o caso dos ácidos húmicos, pois a literatura só registra uso de métodos de linearização ou, no máximo, TP-RNL. Para outras amostras difíceis de analisar por potenciometria convencional, quer pela concentração baixa e diversificada de ácidos/bases, quer pela considerável presença de matéria orgânica, acredita-se que a abordagem conjunta TP-TC-RNL poderá ser vantajosa.

Os progressos na miniaturização dos equipamentos de eletroforese capilar com detecção condutométrica, que vem sendo reduzidos à escala de um *chip* podem levar a CE-CCD a superar a CI como técnica preferencial de análise de cátions e ânions majoritários em precipitação atmosférica.

O método para ânions proposto na dissertação, por abranger o  $\text{HCO}_3^-$ , também poderá ser interessante para estimar a concentração de  $\text{CO}_2$  contida em chuva, granizo e outras amostras ambientais, assim como no monitoramento de processos anaeróbicos.

Naturalmente, mesmo não tendo sido possível abranger estudos sistemáticos de chuva nesta dissertação, as ferramentas analíticas disponibilizadas irão contribuir para o monitoramento da precipitação atmosférica e sua correlação com parâmetros meteorológicos e outros (direção dos ventos, índice pluviométrico, temperatura, atividade antrópica, etc.),

visando a melhor compreensão das fontes, transformações, transporte e da remoção dos poluentes na atmosfera.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Asman, W. A. H.; *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 725.
2. Barrie, L. A., Halles, J. M.; *Tellus*, 1984, **36B**, 333.
3. Betterton, E. A., Hoffman, M. R.; *Environ. Sci. Technol.*, 1988, **22**, 1415.
4. Brasseur, G. P., Orlando, J. J., Tyndall, G. S.; *Atmospheric Chemistry and Global Changes*, Oxford University Press, NY, 1999.
5. Bribblecombe, P.; *The big smoke: A history of air pollution in London since medieval times*, Methuen, London, 1987.
6. Cardoso, A., Pitombo, L. R. M.; *Química Nova*, 1992, **15**, 219.
7. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, São Paulo, 1995.
8. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, São Paulo, 1997.
9. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, São Paulo, 2003.
10. Charlson, R. J., Vong, R., Hegg, D. A.; *J. Geoph. Res.*, 1983, **88**, 1375.
11. Charlson, R. J., Rhode, H.; *Nature*, 1982, **295**, 683.
12. Clarke, F. H., Cahoon, N. M.; *J. Pharm. Sci.*, 1987, **76(8)**, 611.
13. Cowling, E. B.; *Environ. Sci. Technol.*, 1982, **16**, 110A.
14. Deng, Y.; *Water Res.*, 1998, **32**, 2249.
15. Derísio, J. C.; *Introdução ao Controle da Poluição Ambiental*, 1992.
16. Fillion, N., Probst, A., Probst, J. L.; *Analisis*, 1999, **27(5)**, 403.
17. Finlayson-Pitts, B. P., Pitts, J. N.; *Upper and Lower Troposphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
18. Finlayson-Pitts, B. P., Pitts, J. N.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, NY, 1986.
19. Fornaro, A.; "Chuva ácida em São Paulo: Caracterização química de amostras integradas e seqüenciais de deposição úmida", IQ-USP, 1991.
20. Fornaro, A., Isolani, P. C., Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.*, 1993, **27B**, 307.
21. Fornaro, A.; *Projeto de Pesquisa. São Paulo: Departamento de Ciências Atmosféricas Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP*, 2002.
22. Fornaro, A., Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 117.
23. Forti, M. C., Moreira-Nordermann, L. M.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24B**, 335.

24. Forti, M. C., Moreira-Nordermann, L. M.; *Rev. Bras. De Geof.*, 1988, **6 (1)**, 17.
25. Fracassi, J. S. A., do Lago, C. L.; *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4339.
26. Fukushi, K., Takeda, S., Chayama, K., Wakida, S. I.; *J. of Chrom.*, 1999, **834**, 349.
27. Fung, Y. S., Lau, K. M.; *Talanta*, 1998, **45**, 641.
28. Gaffney, J. C., Streit, G. E., Spall, W. D., Hall, J. H.; *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 519.
29. Galvão, P.; "*Chuva ácida: estudo de caso no campus USP-SP*", Dissertação de Mestrado, IG-USP, 1996.2
30. Gauri, K. L., Holdren, G. C.; *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **15**, 383.
31. Godinho, O. E. S.; *J. Assoc. off Anal. Chem.*, 1998, **71(5)**.
32. Graham & Trotman; *Acid Rain: a review of the phenomenon in the EEC and Europe, a report prepared for the comission of the European Communities, directorate-general for Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety by Environmental Resources Limited, Graham & Trotman Limited, London, 1983.*
33. Gran, G.; *Analyst*, 1952, **77**, 661.
34. Grosjean, D., Miguel, A. H., Tavares, T. M; *Atmos. Environ.*, 1990, **24B**, 101.
35. Grosjean, D., Tuazon, E. C., Fujita, E.; *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 144.
36. Gunz, D. W., Hoffmann, M. R.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 1601.
37. Haag, H. P.; *Chuvas Ácidas*, Fundação Cargill, Campinas, 1985.
38. Holdren, M. W., Spicer, C. W., Hales, J. M.; *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 1171.
39. Kaniansky, D., Másar, M., Marák, J. Bodor, R.; *J. of Chrom.*, 1999, **834**, 133.
40. Khwaja, H. A.; *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 127.
41. Kraft, A.; *J. Chem. Educ.*, 203, **80(5)**, 554.
42. Krivácsy, Z., Molnár, A., Tarjányi, E., Glencsér, A., Kiss, G., Hlavay, J.; *J. of Chrom.*, 1997, **A781**, 223.
43. Küster, F. W., Güters, M.; *Z. Anorg. Chem.*, 1903, **35**, 484.
44. Li, S. F. Y.; *Capillary Electrophoresis: principles, practice and applications*, Elsevier Science, 1992.
45. Loomis, A. G.; in *International Critical Tables*, Vol III, McGraw-Hill, NY, 1928.

46. Maccá, C., Merkoçi, A., Bombi, G. G.; *Talanta*, 1995, **42**, 1433.
47. Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M.; *Atmos. Environ.*, 1996, **30 (5)**, 681.
48. Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, Lewis; NY; 1999.
49. Martinez, A. P., Gutz, I. G. R.; *IX Encontro Nacional de Química Analítica*, Livro de Resumos, 049-309, 1997.
50. Masini, J. C., Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 104.
51. Masini, J. C.; *Talanta*, 1994, **41(8)**, 1383.
52. Masini, J. C., Rigobello-Masini, M.; *Anal. Chim. Acta*, 2001, **448**, 239.
53. Merkoçi, A., Maccá, C.; *Talanta*, 1994, **41 (12)**, 2033.
54. Meloun, M., Pluharova, M.; *Anal. Chim. Acta*, 2000, **55**, 416..
55. Midgley, D., McCallum, C.; *Talanta*, 1984, **31(6)**, 409.
56. Mohnen, V. A., *Sci. American*, 1988, **14**, 259.
57. Moraes, L. B., Bossi, D. E., Linhares, A X.; *AXMEM I OSWALDO CRUZ*; 2003, **98(8)**, 1071
58. Murano, K, Mukai, H., Hatekeyama, S.; *Environ. Poll*, 1998, **102 (S1)**, 321.
59. Neves, E. A., Souza, D. C., Benedetti, E., Javaroni, R.; *J. of Coord. Chem.*, 2003, **56(7)**, 623.
60. Orsini, C. Q., Tabacniks, M. H., Artaxo, P., Andrade, M. F. B., Keer, A. S.; *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 2259.
61. O'Sullivan, D. W., Lee, W. M., Noone, B. C., Heikes, B. G.; *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3241.
62. Ottar, B.; *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 445.
63. Paiva, R. P., Pires, M. <sup>a</sup> F., Munita, C. S., Andrade, M. F., Gonçalves, F. L. T., Massambani, O.; *Fres. Environ. Bull.*, 1997, **6**, 508.
64. Pedrotti, J. J., Leal, T. F. M., Fontenele, A. P. G., Fornaro, A., *Química Nova*, 2004, **27(6)**, 855.
65. Penkett, S. A., Reeves, C. E.; *Chem. Rev.*, 2003, **103(12)**, 5199.
66. Piffaut, B., Metchi, M.; *J. of the Sci. of Food and Agriculture*, 1991, **57(4)**, 493.
67. Rey, F, Machado, A. A. S. C., Arce, F.; *Anal. Chim. Acta*, 1995, **304**, 375.
68. Riggle, J., Wandruska, R.; *Talanta*, 2002, **57**, 519.

69. Rocha, F. R., Fracassi, J. A. S., do Lago, C. L., Fornaro, A., Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 105.
70. Rossby, C. G., Egner, H.; *Tellus*, 1955, **7**, 118.
71. Scatchard, G.; *Ann. NY Acad. Sci.*, 1949, **51(4)**, 660.
72. Schwartz, S. E.; *J. Geophys. Res.*, 1984, **89**, 11589.
73. Schwartz, S. E., White, W. H.; *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 1983, **12**, 116.
74. Scott, T. A.; *Biochem. J.*, 1961, **80(3)**, 462.
75. Seinfeld, J. H.; *Atmos. Chem. and Physics of Air Poll.*; John Willey & Sons; 1997.
76. Sillén, G. H., Martell, A. E.; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, special publications 17, Chemical Society, London, 1964.
77. Smith, R. A.; *Air and Rain: the beginnings of chemical climatology*, Longmans, London, 1872.
78. Souza, S. R., Carvalho, L. R. F.; *Química Nova*; 1997, **20**, 245.
79. Stockwell, W. R., Calvert, J. G.; *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 2231.
80. Tasic, D. R., Klofutar, C.; *Analisis*, 1998, **26**, 25.
81. Ulrich, B., Mayer, R., Khanna, P. K.; *Soil Science*, 1980, 130.
82. Valsecchi, S., Tartari, G., Polesello, S.; *J. of Chrom.*, 1997, **760**, 326.
83. Van Krevelen, D. W., Hoftijzer, P. J., Huntjens, F. J.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1949, **68**, 191.
84. Vasjari, M, Merkoçi, A., Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta*, 2000, **405(1-2)**, 173.
85. Vermeulen, A. J., *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 1017.
86. Wellburn, A., *Air Pollution and Acid Rain: The Biological Impact*, Longman Scientific & Technical, 1990.
87. Willians, M. R., Fisher, T. R.; *Atm. Environ.*, 1997, **31 (2)**, 207.
88. Zemann, A. J., Schnell, E., Volgger, D., Bonn, G. K.; *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 563.