UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

MARCOS ALVES DOS SANTOS

**Titulações potencio-condutimétricas simultâneas:
método, programas para simulação e análise
de dados e exemplos reais de aplicação**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
05/07/2010

MARCOS ALVES DOS SANTOS

**Titulações potencio-condutimétricas simultâneas:
método, programas para simulação e análise
de dados e exemplos reais de aplicação**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre Química (Química Analítica)*

Orientador(a): Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz

São Paulo
2010

Marcos Alves dos Santos

Titulações potencio-condutimétricas simultâneas: método, programas para simulação e análise de dados e exemplos reais de aplicação.

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química Analítica.*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Aos meus pais, Rosa e Manuel, pelo apoio
e compreensão em todas as minhas escolhas.
Aos meus 4 irmãos pelo companheirismo e a
Isabel, minha namorada e parceira,
que sempre me incentivou e me apoiou
em todas as minhas decisões.*

*Ao Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz,
não só pela orientação no desenvolvimento
desse trabalho, mas principalmente pelos
ensinamentos e paciência nessa
jornada do conhecimento.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes e ao Prof. Dr. Claudimir L. do Lago pelo incentivo e apoio na realização desse trabalho;

Aos técnicos José Vinícius e Fernando pela colaboração, companheirismo e incentivo para que esse trabalho fosse realizado;

Aos colegas do laboratório Osmar, Eric, Renata, João, Guilherme, Kelliton, Denis, Carlos, Minor, Iranaldo, Luís, Jhonny e André pelo companheirismo e incentivos no desenvolvimento deste projeto. Agradecimentos em especial para Thiago e Lucia Helena, pela contribuição direta no desenvolvimento e realização desse trabalho;

Aos demais colegas e amigos de pós-graduação, professores e funcionários do Instituto de Química USP pelo carinho, amizade e ajuda durante a realização do mestrado;

Ao Prof. Dr. Jairo J. Pedrotti da Universidade Presbiteriana Mackenzie e a Profa. Dr. Adalgiza Fornaro do IAG-USP, pelo incentivo, companheirismo e principalmente pela amizade e orientação desde a época da graduação e iniciação científica.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

“Aquilo que não me destrói, fortalece-me”

(F. W. Nietzsche)

RESUMO

Santos, M.A., **Titulações potencio-condutimétricas simultâneas: método, programas para simulação e análise de dados e exemplos reais de aplicação**. 2010. 89p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A despeito dos avanços instrumentais, as titulações continuam sendo largamente aplicadas em laboratórios de química analítica. Seu amplo uso está relacionado com a boa exatidão em aplicações bem estabelecidas e freqüente indicação como método de referência (p. ex., farmacopéias), equipamentos simples, comuns e de custo reduzido, consumo moderado de tempo e de reagentes.

Entre as técnicas de titulação, destacam-se as potenciométricas (TP), empregadas universalmente para a quantificação de um ou mais componentes ácidos ou básicos em soluções aquosas ou não aquosas, possibilitando ainda determinar as constantes de dissociação de ácidos e de protonação de bases. Na análise de dados de TP são, via de regra, empregados os métodos clássicos (derivadas), porém, para sistemas compreendendo componentes multiprotonáveis, as inflexões das curvas de titulação deixam ser nítidas, especialmente em baixas concentrações. Nestas condições desfavoráveis, ainda assim podem-se obter resultados satisfatórios recorrendo a métodos de linearização das curvas ou analisando os dados por regressão não linear (RNL), facilmente implementáveis em computadores, hoje disseminados nos laboratórios.

Outra técnica clássica para acompanhamento de titulações é a condutimétrica (TC), menos utilizada que a TP nos dias atuais, salvo para ácidos ou bases muito fracas, servindo para prover dados complementares em estudos de formação de complexos ou na caracterização de amostras ambientais. Tipicamente os pontos estequiométricos coincidem com a intersecção de segmentos de reta. Para amostras muito diluídas, com sistemas multipróticos ou com elevada concentração de eletrólitos em relação às espécies tituladas, a interpretação gráfica fica dificultada e a precisão decai. Pesquisas recentes mostraram que é possível aproveitar informações obtidas por TP para alimentar modelos de regressão não linear de TC e, assim, obter informações mais completas das amostras estudadas.

No presente trabalho, avançou-se nesta linha criando programas computacionais para a análise simultânea de dados obtidos por TC e TP, empregando o método de RNL e minimizando os desvios (ou o quadrado dos desvios) dos dois conjuntos completos de dados para prover caracterização mais completa das amostras e melhoria na precisão dos resultados. Um programa de simulação de dados de TC e TP das mais diversas combinações e concentrações de sistemas ácido-base, com recursos para acrescentar erros aleatórios às variáveis simuladas, foi também desenvolvido. Permitiu verificar a validade e potencialidade do método da TPC-RNL e aperfeiçoar o programa de análise simultânea de dados.

O programa de TPC-RNL foi aplicado inicialmente à re-avaliação de dados de titulações de água de chuva anteriormente coletadas e analisadas por outro colaborador do grupo. Como exemplo de aplicação original a amostras reais difíceis tanto para a TC como a TP isoladamente, determinou-se, por TPC, baixas concentrações de ácidos orgânicos de baixo peso molecular em amostras obtidas do produto de oxidação acelerada do biodiesel. Os resultados se mostraram compatíveis com os obtidos por outro pesquisador que recorreu à eletroforese capilar, sendo que o pH, a condutividade e a força iônica das amostras também foi reproduzida pelo programa *Peak Master* alimentado com as concentrações ajustadas por RNL.

Palavras-chave: titulações potenciométricas, titulações condutimétricas, análise de dados de titulações, titulações ácido-base, programa de análise de titulações, simulador de titulações.

ABSTRACT

Santos, M. A. **Simultaneous potentiometric titrations: method, software for simulation and data analysis and examples of real application** 2010. Número de páginas. 89p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Despite all the advances in instrumental techniques, titrations are still widely applied in analytical chemistry laboratories. Its widespread use is associated with good accuracy, well established applications, simple, readily available and low cost equipment, moderate consumption of time and reagents and frequent indication as a reference method (eg., Pharmacopoeias).

Potentiometric titrations (PT) outstands among other techniques, being universally used for the quantification of one or more basic or acidic components in aqueous or non aqueous samples and enabling further determination of the dissociation constants of acids and bases. Data analysis of PT with the glass electrode is typically done by finding the inflections of the curves with help of simple derivatives. However, PT curves of systems with multiprotonable components, specially at very low concentrations, fail to show sharp inflections. Under such unfavorable conditions, satisfactory results can still be obtained by using curve linearization methods or nonlinear regression (NLR) methods, now at the reach of every laboratory computer.

Another classic technique for following titrations is conductivity (CT), less used routinely than PT nowadays except for very weak acids or bases, but still valuable as a complementary technique in equilibrium studies of complex formation or for the characterization of environmental samples. The stoichiometric points of simple CTs are found at the intersection of line segments. For very dilute samples or for multiprotic systems or with high concentrations of electrolytes compared to the species to be titrated, the graphical interpretation becomes difficult and the accuracy declines. Recent research has shown that it is possible to harness information obtained by PT to render non-linear regression models of CT solvable, thus extracting more complete information of the samples.

This dissertation is devoted to the development and evaluation of software for the simultaneous analysis of data from CT and PT gathered together in the laboratory or by simulation, using the method of NLR with minimization of the weighted deviations (or their squares) of the two full data sets to provide more complete characterization of the samples and to improve the precision of the results. A simulation program for generating CT and PT curves for freely combined acid-base systems over a wide concentration range, with features to add random errors to the simulated variables was also developed. The simulator was used to evaluate the validity and potentiality of the PCT-NLR method and improve the software of simultaneous data analysis.

The program of PCT-NLR was applied firstly to the re-evaluation of data from titrations of rainwater collected and analyzed previously by another contributor to the group. As an original application example to real samples that are difficult for CT or PT separately, low concentrations of organic acids of low molecular weight were determined by PCT-NLR in samples from accelerated biodiesel oxidation tests. The results were consistent with those obtained by another researcher who used the capillary electrophoresis. The pH, ionic strength and conductivity of the samples were also reproduced by the program Peak Master using concentrations adjusted by NLR.

Keywords: Potentiometric titration, conductimetric titration, regression analysis of titrations, software for titrations, acid-base titrations, conductance simulator.

LISTA DE ABREVIATURAS

B-CAO: Biodiesel Com Anti-Oxidante

B-SAO: Biodiesel Sem Anti-Oxidante

CIM: Condutividade Iônica Molar

CURTIPOTCOND: Curvas De Titulação Potencio-Conduíimétrica

CURTIPOT: Curvas de Titulação Potenciométrica

EC: Eletroforese Capilar

PM: Peak Master

RNL: Regressão Não Linear

TC: Titulação Conduíimétrica

TC-RNL: Titulação Conduíimétrica Com Regressão Não Linear

TP: Titulação Potenciométrica

TPC- RN: Titulação Potencio-Conduíimétrica Com Regressão Não Linear

TP-RNL: Titulação Potenciométrica Com Regressão Não Linear

SUMÁRIO

Capítulo I - Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre titulações.....	15
1.2. Titulação potenciométrica: aspectos gerais.....	16
1.2.11 Linearização de curvas de TP.....	18
1.3. Titulação condutimétrica: aspectos gerais.....	19
1.4. Regressão não linear aplicada as TP e TC	21
1.5. Considerações sobre biodiesel	27

Capítulo II - Objetivos

2.1. Objetivos	30
----------------------	----

Capítulo III – Parte Experimental

3.1. Soluções e reagentes.....	32
3.2. Titulações potenciométricas e condutimétricas	32
3.3. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular por eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato.....	34

Capítulo IV - Metodologia

4.1. Metodologia.....	36
4.2. Simulador de titulação condutimétrica.....	37
4.3. Planilha para análise de dados por RNL.....	48
4.4. Ponderação de dados e correção para força iônica.....	52
4.5. Sistema de oxidação acelerada e coleta dos produtos voláteis	57

Capítulo V – Resultados e Discussões

5.1. Resultados e discussões.....	61
5.2. Avaliação dos dados simulados de TP e TC, utilizando o programa TPC-RNL.....	62

5.3. Re-avaliação de amostra de água de chuva pelo programa TPC-RNL e comparação com resultados obtidos por TP-RNL e TC-RNL.....	68
5.4. Avaliação dos produtos voláteis obtidos na oxidação acelerada do biodiesel.....	71
5.5. Força iônica calculada pelos programas TPC-RNL e o <i>Peak Master</i>	77
5.6. Estimativa do desvio padrão para amostra de biodiesel.....	78

Capítulo VI – Conclusões

6.1. Conclusões.....	82
----------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
--	-----------

Capítulo I – Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre titulações

Os métodos analíticos quantitativos baseados em titulações volumétricas continuam encontrando aplicação ampla e rotineira nos laboratórios de química analítica, sendo a principal evolução em curso foi a troca das buretas e indicadores visuais pelos tituladores automáticos com detecção instrumental do ponto final. Entre os fatores que justificam a perenidade das titulações figuram a vasta gama de aplicações bem estabelecidas, a elevada exatidão dos resultados, a freqüente indicação como método de referência (farmacopéias), a utilização de equipamentos simples, comuns e de baixo custo e o consumo moderado de reagentes e de tempo.

A análise volumétrica clássica de líquidos também conhecida como titulação ou análise titrimétrica, ou ainda titulometria, consiste da adição repetitiva de volumes discretos de reagente (solução titulante com concentração conhecida), geralmente com auxílio de uma bureta, a um volume conhecido de solução contendo a amostra na qual um analito reage paulatinamente até a exaustão, indicada pelo assim chamado ponto final (Terra & Rossi, 2005).

Entre os requisitos desejáveis (mas não obrigatórios) aos métodos de análise titrimétricos figuram: reações rápidas e quantitativas (constantes de equilíbrio altas no sentido do produto), seletividade frente a interferentes que possam aparecer na amostra e disponibilidade de algum meio de indicação de que a reação de interesse se completou. As titulações mais comuns são as que exploram reações ácido-base, oxidação-redução, complexação e precipitação (Harris, 2005).

Para determinar o(s) ponto(s) estequiométrico(s) de titulações volumétricas, é necessário que ocorra alguma alteração física ou química coincidente com a ocorrência

de uma razão estequiométrica entre o número de mols de titulado que reagiu com o de titulante existente em solução, o que corresponde ao(s) ponto(s) final(is) da titulação. A diferença entre um ponto final indicado e o verdadeiro ponto estequiométrico é designada por erro de titulação.

A indicação visual é a forma clássica preponderante de determinação do ponto final de titulações, seja por mudança da coloração dos próprios reagentes ou produtos envolvidos (inclusive precipitados), seja mediante indicador visual adicionado, que sofre transformação química tão logo ocorra o mínimo excesso de reagente (ou falta de analito). Nas titulações ácido-base, por exemplo, seleciona-se o indicador visual de tal forma que sua mudança de cor ou viragem coincida com o pH correspondente a uma razão estequiométrica entre o titulado (ácido, base ou sal) e o titulante (praticamente sempre um ácido forte ou uma base forte). Essas transições de cor podem ser acompanhadas com maior precisão por técnicas instrumentais como a espectrofotometria ou fotometria de absorção de luz. Todavia, para titulações ácido-base em meio aquoso, a técnica instrumental mais utilizada é a potenciometria com eletrodo íon seletivo a H^+ (melhor dizendo, H_3O^+ ou íons hidrônio), seguida pela condutimetria.

1.2. Titulação potenciométrica: aspectos gerais

A titulação potenciométrica (TP) é o método universal para determinação de ácidos ou bases em soluções aquosas e permite, em casos favoráveis, a quantificação da concentração total de um ou mais ácidos ou bases presentes no titulado, bem como a determinação das constantes de dissociação das espécies envolvidas. A precisão das constantes é mais satisfatória quando os valores de pK_a caem dentro do intervalo de pH

explorado experimentalmente durante a titulação e, no caso de sistemas polipróticos, quando a diferença entre constantes sucessivas é superior a duas ordens de grandeza.

Na prática cotidiana dos laboratórios, em geral, as TP são empregadas para trabalhar preferencialmente com não mais que 2 ou 3 espécies tituláveis e na faixa de concentração de 10^{-1} a 10^{-3} mol L⁻¹. Os métodos mais empregados em análise de dados de TP (determinação do ponto final da titulação) compreendem a análise gráfica baseada na observação de máximo (ou mínimo) na curva da derivada primeira vs.

volume, aproximada por $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1}$ plotado em função do volume médio,

$\frac{V_1 + V_2}{2}$, ou passagem por zero da derivada segunda, aproximada por

$\frac{\Delta(\Delta pH / \Delta V)}{\Delta V} = \frac{(\Delta pH / \Delta V)_2 - (\Delta pH / \Delta V)_1}{V_2 - V_1}$, como ilustrado nos livros texto sobre química

analítica quantitativa. O problema do uso das derivadas é a dificuldade de obter dados sem dispersão perto do ponto final da titulação, pois o tamponamento é mínimo. O gráfico de Gran é uma alternativa, já que este método utiliza pontos antes ou após o ponto final da titulação (Gran1950).

Para sistemas muito diluídos e/ou de misturas com alguns ácidos e/ou bases e com constante de protonação próximas, as inflexões nas curvas (pH em função do volume de titulante adicionado) deixam de ser nítidas, comprometendo a precisão das determinações dos pontos estequiométricos pelos métodos acima. Contudo, com a disseminação dos microcomputadores nos laboratórios de química, tornou-se possível a extração de informações quantitativas mais completas mesmo de curvas desfavoráveis,

através de aplicação de recursos quimiométricos, tais como análise de dados por métodos de linearização de curvas ou por regressão não linear (Meites, 1972).

1.2.1. Linearização de curvas de TP

Os métodos de linearização de curvas de titulação baseiam-se na transformação do formato sigmoidal das curvas de TP em gráficos formados de segmentos de reta, de interpretação visual mais simples. Introduzidos, de forma simplificada, há 6 décadas (Gran 1950), os métodos de linearização para determinação do volume no ponto estequiométrico tem encontrado aceitação quando os métodos clássicos (derivadas) falham (Gran 1950).

A função primeiramente proposta por Gran para linearização, nada mais era que o inverso da derivada primeira em função do volume. O cálculo prescindia das réguas de cálculo e tábuas de logaritmo em voga na década de 50 e os dados de pH aproveitados distanciavam do ponto final, de forma a definir a intersecção entre os segmentos de reta (Gran 1950; Tasic & Klofutar, 1998).

Ao longo do tempo, com a chegada das calculadoras e, posteriormente, dos computadores aos laboratórios, os métodos de linearização sofreram aperfeiçoamentos ou modificações com a finalidade de obter mais informações de sistemas complexos. Como primeiro passo evolutivo, tem-se a função de Gran modificada (Gran II), que requer o conhecimento ou estimativas das constantes de dissociação das espécies envolvidas no sistema e em alguns casos se faz o uso das atividades das espécies (Gran 1952). Seguiram-se outras modificações, por vezes, simplificadas, outras vezes, cobrindo diversos equilíbrios químicos simultâneos derivados de um rigoroso balanço de carga-massa do sistema em estudo (Gran, 1988; Costa, 1992; Merkoçi, 1994;

Macca, 1995; Masini, 1998). Os gráficos lineares apresentam certas vantagens em relação aos métodos clássicos. O perfil linear pode ressaltar com maior clareza os erros experimentais, como desvios de linearidade ocasionados por substâncias diferentes daquelas esperadas no sistema ou ainda por erros no processo de calibração do eletrodo (Gran 1988).

Há diversas aplicações das funções lineares, dentre elas, análises empregadas em amostras ambientais, como determinação de concentrações e dos valores de pK_a 's para substâncias húmicas utilizando em geral a função de Gran e principalmente a função de Gran modificada (Costa, 1992; Masini, 1994; Masini, 2001; Neves et. al. 2003). Avaliações utilizando água de chuva como matriz tiveram como objetivo identificar os pontos estequiométricos da titulação (Ophardt, 1985), determinar a acidez total (Ridder, 1989) empregando a função de Gran. Numa aplicação mais sofisticada, *Vasjari et. al.* recorreram às equações de Scatchard, Lineweaver-Burk e Scoot, para determinar a concentração e pK_a 's de ácidos fracos possivelmente presentes nas amostras (*Vasjari et. al* 2000). Cabe ressaltar, contudo, que para mistura de ácidos ou bases fracas ou espécies polipróticas, é necessário que a função seja aplicada para cada espécie ionizável.

1.3. Titulação condutimétrica: aspectos gerais

A medição da condutância de uma solução, prática comum em laboratórios, indica o conteúdo iônico presente numa amostra, fato que não pode ser evidenciado pelas medidas de pH. A conversão de condutância em concentração para misturas de eletrólitos é imprecisa porque a condutividade iônica molar depende do íon em questão,

sendo ditada principalmente, da razão carga/raio solvodinâmico; os íons H^+ e OH^- destoam dos demais por apresentarem valores muito elevados.

Medições diretas de condutividade têm, pois, caráter não seletivo e, para determinar a concentração de certa espécie na presença de outras, pode-se recorrer a técnicas de titulação em que se explora, por exemplo, reações como ácido-base, precipitação ou complexométricas. As reações são selecionadas de forma que as curvas de titulação condutimétrica (TC) resultantes apresentam amplas regiões lineares com diferentes coeficientes angulares antes e depois do (ou de cada) ponto estequiométrico. Desta forma, tal como no método de Gran, os pontos estequiométricos correspondem às intersecções dos segmentos de reta, sendo útil recorrer à regressão linear para ajustar melhor as retas aos dados de condutância corrigida (desconta-se o efeito da diluição) vs. volume de titulante.

No século passado Kuster e Grütters iniciaram as aplicações analíticas das medidas de condutância e no trabalho experimental desses pesquisadores foram realizadas TC de sais orgânicos de sódio, o que proporcionou estudos mais apurados sobre as características dos parâmetros que governam o formato das curvas TC (Chalmers 1983).

Na literatura existem alguns trabalhos em que as medidas de TC são empregadas como método alternativo às TP, como por exemplo, nas determinações das constantes de dissociação básica de três ácidos acéticos cloro-substituídos (Liler, 1965/1966), nas medidas de acidez gástrica (Ende, 1980) e na caracterização de materiais húmicos dissolvidos (Wandruszka, 2002/2004). As TC também são utilizadas como ferramenta complementar as TP, na exploração de formação de complexos

(Gonçalves 2000; Ahmed, 2002; Souza, 2004; Leite, 2007) e caracterização de substâncias húmicas (Masini et. al. 1998).

Assim como nas TP, um dos grandes problemas que ocorre nas TC são as titulações de sistemas muito diluídos ou ainda quando as reações envolvidas não são quantitativas, causando desvios na região próxima ao ponto estequiométrico. Porém as retas podem ser ajustas em regiões mais afastas (o que pode comprometer a exatidão do ponto estequiométrico), desde que se tenha reação suficientemente seletiva e que envolva variação na condutividade. A presença de íons que não estão envolvidos na reação e possuem concentração mais elevada que o analito, também pode prejudicar a precisão na localização do ponto estequiométrico, devido às baixas variações na condutividade.

Talvez por se tratar de uma técnica menos popular que a TP, a TC evoluiu menos no que concerne ao tratamento dos dados obtidos na titulação, restrito, via de regra, à localização dos pontos finais diretamente no gráfico ou por regressão linear dos dados, salve a possibilidade de ajuste multiparamétrico aos dados por regressão não linear demonstrado, primeiramente, em 1975 por *McCullough & Meites* (McCullough & Meites, 1975), ou ainda a aplicação dos mínimos quadrados da mediana realizados por *Fernández & Gutiérrez* (Fernández & Gutiérrez 1995).

1.4. Regressão não linear aplicado às TP e TC

Uma alternativa mais sofisticada, em relação às linearizações, para resolver problemas como inflexões pouco nítidas em curvas de TP ou ainda problemas nas análises gráficas para as curvas de TC, oriundas de sistemas muito diluídos e que possam conter várias espécies (ácidos e/ou bases) fracas e/ou polipróticas, é o

emprego de métodos de regressão não linear (RNL), ou como também era conhecida na década de 70, ajuste de curvas multiparamétricas, com auxílio da RNL, onde ajusta-se os parâmetros a serem determinados (concentrações, pKa e condutividade iônica molar) nas equações de balanço de massa (e carga) de forma a minimizar o somatório do quadrado dos desvios entre as medidas experimentais e as recalculadas pelas equações (se necessário, com ponderação de dados).

A aplicação do método de RNL pode ser dividida em três etapas distintas: obtenção de dados experimentais, descrição de equação que represente os equilíbrios envolvidos e por último o ajuste iterativo.

A primeira parte diz respeito à obtenção do conjunto de dados experimentais (dados de pH e/ou condutância em função do volume de titulante), comum, aliás, aos métodos ditos gráficos (derivadas) e de linearização, se bem que requerendo rigor redobrado para sistemas complicados demais para aplicação desses outros métodos.

Já a segunda consiste em relacionar, através de equações, os parâmetros conhecidos ou medidos (p.ex., volumes de amostra e titulante adicionado, concentração de titulante, pH ou condutância medidos) com todos os equilíbrios químicos envolvidos e seus balanços de massa, recorrendo às constantes de equilíbrio e concentrações conhecidas ou a determinar (Meites, 1979). Essas equações podem resultar bastante complexas para misturas de sistemas polipróticos, mas, uma vez implementadas, são utilizadas de forma genérica para qualquer novo sistema.

O ajuste iterativo dos parâmetros por um algoritmo de RNL, efetuado pelo computador, corresponde à terceira parte, em que, de modo geral se considera como melhor solução aquela que minimiza as diferenças entre os dados experimentais e os

calculados com aplicação dos parâmetros ajustados às equações que descrevem o sistema. Em geral, para dados com dispersão gaussiana dos erros da variável medida e dispersão nula ou menor que a variável independente, busca-se a minimização soma dos quadrados desses desvios, dada por:

$$S = \sum_{j=1}^n (y_j m - y_j c)^2 \quad \text{eq. 1.4.1}$$

onde n é o número total de pontos, $y_j m$ corresponde ao valor medido experimentalmente e $y_j c$ o valor calculado. Dependendo da distribuição dos erros associados às medidas ao longo da titulação poderá ser necessário ou não a introdução de ponderação dos dados (Meites, 1979; Masini, 1998).

A aplicação do método de RNL requer alguns procedimentos para alcançar o melhor ajuste, cabendo destacar (Coelho, 2005):

- Inicialização do sistema de variáveis da equação definida; o programa não é capaz de desenvolver o processo iterativo sem dispor de estimativas iniciais dos parâmetros a serem ajustados (concentrações e, ocasionalmente, constantes de equilíbrio e condutividades iônicas molares); estimativas ruins para sistemas complicados podem comprometer a convergência do processo iterativo de minimização dos desvios, ou ainda, conduzir a falsos mínimos, que não o mais baixo, correspondente à solução;
- Ajustes das variáveis de modo a criar uma curva pós-regressão mais próxima da obtida experimentalmente. Repetição da RNL com estimativas distintas ou com

número maior ou menor de parâmetros a determinar e observação visual dos ajustes costuma auxiliar na escolha da solução mais compatível;

- Estabelecimento de uma condição de parada para o processo de ajuste; em geral utilizam-se dois critérios: a convergência da soma dos quadrados dos desvios para um valor que deixa de apresentar redução significativa em sucessivas iterações e a ultrapassagem de um número máximo de interações ou um tempo máximo de computação, útil para casos em que não ocorre convergência dentro da precisão requerida, ou quando o progresso é lento demais.

Há diversos algoritmos para métodos de RNL, encontrando-se mais difundidos os baseados no método de Gauss-Newton e suas variantes. O algoritmo de Levenberg-Marquardt é um dos mais requisitados por ser robusto e eficiente, por dar mais peso à avaliação dos gradientes quando afastado da região de convergência, passando, gradualmente, a comportar-se segundo o método de Gauss-Newton na região próxima ao máximo (ou mínimo), uma vantagem para estimativas iniciais desfavoráveis dos parâmetros, mas não uma garantia de convergência correta (Meloum, 1993; Achcar, 2002).

Os algoritmos de RNL podem ser implementados em *software* desenvolvido para aplicações específicas ou aproveitado sob forma pré-programada em pacotes matemáticos, estatísticos ou gráficos como o Prism[®] da GraphPad e o Origin[®] da Microcal (ambos utilizam o algoritmo de Levenberg-Marquardt), ou mesmo em planilhas como o Excel[®] da Microsoft, que traz como suplemento padrão o programa Solver[®] (baseado no método de Newton).

A aplicação da RNL utilizando o método dos mínimos quadrados para análise de dados de titulação ficou em evidência na década de 70 e as primeiras aplicações ocorreram no final dos anos 60, com o trabalho de Anfalt e Jagner (Anfalt e Jagner, 1971), que compararam diversos métodos para avaliação das curvas de titulação potenciométrica e indicavam certas vantagens, como melhor precisão do cálculo do ponto final da titulação, quando aplicado o método baseado no balaço de massa (e carga), em relação às derivadas e as linearizações. Em 1975, Meites descreveu um procedimento, empregando ajustes multiparamétricos das curvas de titulação a partir de dados obtidos por medidas amperométricas, espectrofotométricas, condutimétricas, ou qualquer outra técnica que de origem a titulações em que os gráficos são segmentos de retas (Meites, 1975).

Os trabalhos do final da década de 70 exploravam titulações potenciométricas de misturas de ácidos fortes e fracos, em que alguns desses estudos, por exemplo, avaliaram e determinaram parâmetros como o pK_a de um ácido fraco (Boss, 1977). Murtlow e Meites determinaram a concentração de ácido clorídrico muito diluído na presença de alta concentração de ácido acético (Murtlow e Meites, 1977). Em 1978, Arena e colaboradores escreveram um programa para computador que refina os parâmetros envolvidos na titulação potenciométrica (inclusos nas equações de balanço de massa e carga), empregando a RNL pelo método dos mínimos quadrados (Arena et al. 1978). Meites, em 1979, publicou um trabalho sobre técnicas para análise e interpretação de dados químicos, onde foram descritas análises por regressão linear e também não linear utilizando o método dos mínimos quadrados, com diversas aplicações, entre elas as titulações potenciométricas e condutimétricas (Meites, 1979).

Mais recentemente, na década de 90 e nos anos 2000, houve poucos trabalhos empregando essa metodologia, onde as aplicações variam tanto quanto à técnica de origem dos dados analisados (espectrofotometria, potenciometria e condutimetria) quanto às matrizes investigadas, sempre buscando determinar a concentração das espécies estudadas e refinar valores de pK.

Meloun e Pluharova, por exemplo, avaliaram a concentração e os valores de pKs para três fármacos em várias forças iônicas, aplicando a RNL aos dados de TP (Meloun e Pluharova, 2000), enquanto que em outro dois trabalhos, Meloun *et al.*, avaliaram as constantes de dissociação de fármacos empregando titulações espectrofométricas (Meloun *et al.*, 2006 e Meloun *et al.*, 2007).

Estudos realizados por Masini e colaboradores, compararam a aplicação do método de linearização e RNL para os dados de TP, na determinação da concentração e dos valores de pKs de grupos carboxílicos e fenólicos em ácidos húmicos (Masini *et al.*, 1998), de grupos ionizáveis de proteínas (Masini *et al.*, 1998) e na caracterização ácido-base de superfícies de espécies mistas de algas (Masini *et al.*, 1999).

Com relação às avaliações de dados de TC por RNL, cabe destacar o método pioneiro proposto por Coelho e Gutz para determinação das concentrações de ácidos e bases em amostras, bem como estimativa da concentração média da soma de outros eletrólitos que não reagem na titulação. A idéia chave do método consiste em alimentar o modelo da TC-RNL também com dados de pH obtidos por TP para possibilitar o cálculo da posição dos equilíbrios ácido base durante o ajuste das concentrações e/ou valores de pK. A implementação da RNL se deu com o auxílio do programa Origin® da

Microcal (poderoso para gráficos e regressões, mas deficiente em termos de planilha e facilidade de programação de macros) (Coelho e Gutz, 2006).

A aplicação dada a este método, que foi o precursor ao desenvolvido nesta dissertação, consistiu no estudo de amostras de água de chuva, difíceis de avaliar devido à multiplicidade de espécies em baixa concentração. Parte dos dados disponíveis deste estudo foi re-analisada com os novos recursos da TPC-RNL, como será visto no capítulo de resultados e discussão.

Nesta dissertação, além dos estudos por simulação e re-estudo de amostras de água de chuva, aplicou-se a TCP-RNL à fração volátil coletada de amostras de biodiesel submetido à oxidação. Será dada, a seguir, uma introdução a este tipo de amostra.

1.5. Considerações sobre biodiesel

O biodiesel é um combustível obtido de fontes renováveis como gordura animal e óleo vegetal por três processos de transformação química diferente, a saber, craqueamento (aquecimento acima de 350 °C com ou sem catalisador), esterificação ou ainda transesterificação (reação com mono-álcoois de cadeias curtas na presença de catalisador), processo mais utilizado atualmente (Suarez & Meneghetti, 2007).

A qualidade do biodiesel é avaliada por várias análises cujos resultados devem se enquadrar nos padrões estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), através das normas propostas pela Resolução n 42º ANP. Essa norma se assenta nas similares internacionais ASTM D6751 (americana) e EN14214 (européia).

De acordo com *Lôbo & Ferreira*, as avaliações podem ser divididas em quatro grupos de acordo com as informações que podem ser obtidas nas análises. A divisão é

feita pela análise de contaminantes provenientes da matéria prima, processo produtivo, propriedades inerentes às estruturas moleculares e monitoramento do processo de estocagem. (Lôbo *et al.*, 2009).

Um dos parâmetros avaliados na estocagem é a estabilidade à oxidação, que pode ocorrer quando o biodiesel fica exposto ao ar por longo período de tempo. De modo geral, o processo de oxidação pode levar ao aumento da viscosidade e elevação da acidez, causando a formação de gomas insolúveis e sedimentos que podem provocar o entupimento dos filtros de combustíveis, além de corrosão em peças metálicas dos automotores (Monyem & Van Gerpen, 2001).

A avaliação quanto à estabilidade do biodiesel é baseada no ensaio conhecido como método Rancimat (EN14112), o qual consiste em submeter a amostra a um fluxo de ar (10 L h^{-1}) sob temperatura constante de 110°C . Neste processo são formados compostos orgânicos voláteis, transportados pelo fluxo de ar e coletados em um frasco contendo água ultra pura. A presença dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular é então detectada pelo aumento do sinal de condutividade medido ao longo do tempo sendo que o ácido fórmico é constituinte de maior destaque, seguido do ácido acético (deMan *et al.*, 1987).

Capítulo II – Objetivos

2.1. Objetivos

O objetivo central do trabalho de mestrado foi desenvolver um método, traduzido num programa capaz de realizar análises simultâneas de dados de titulação pontenciométrica e condutimétrica, sejam eles simulados ou reais, por regressão não linear com ajuste de parâmetros pelo método dos mínimos quadrados dos desvios ponderados das duas fontes de dados.

A semelhança do CurTiPot, lançar mão dos recursos da popular planilha do Excel[®] (Microsoft) e do suplemento Solver para facilitar a implementação, o uso e a modificação do programa de TPC-RNL, provendo-o de recursos similares aos existentes no CurTiPot para cálculo e correção dos efeitos de força iônica (equação de Davies) e estendendo-os à correção do efeito sobre a condutividade (equação de Onsager).

Criar, também, uma planinha capaz de simular curvas de titulação ácido-base condutimétricas de qualquer tipo e concentração, inclusive misturas complexas, com a possibilidade de aplicar dispersão controlada aos dados de volume e de condutividade para dar maior realismo aos dados gerados, a serem submetidos à análise por TPC-RNL.

Avaliar a aplicabilidade da TPC-RNL a amostrar reais difíceis de serem analisadas por TP ou TC isoladamente e sem recursos quimiométricos e comparar os resultados com os obtidos por outras técnicas como a eletroforese capilar com detecção condutimétrica.

Capitulo III – Parte Experimental

3.1. Soluções e reagentes

O titulante utilizada nas medidas titulométricas foi o hidróxido de sódio (NaOH), preparado com reagente de grau analítico e solubilizado em água deionizada e padronizada, com padrão primário hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$). O hidróxido de sódio foi estocado em frasco de polietileno resistente ao ataque de hidróxido, recoberto por outro frasco de vidro (impermeável ao CO_2). Apesar dos cuidados na estocagem do titulante, padronizações prévias foram feitas antes de cada análise, devido à lenta precipitação do carbonato de sódio, o que diminui a concentração efetiva de OH^- adicionada ao sistema durante a titulação.

As análises por eletroforese utilizaram como tampão de corrida ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico (MES), hestidina (His) e brometo de cetrilimetil amônio (CTAB). O eletrólito foi preparado previamente antes de cada análise, a partir de soluções estoques dos componentes armazenados em freezer.

3.2. Titulações potenciométricas e condutimétricas

As titulações potenciométricas e condutimétricas foram realizadas simultaneamente e com temperatura controlada. As medidas potenciométricas foram feitas com auxílio de um pH-metro Digimed modelo DM-20 acoplado a um eletrodo combinado de vidro Metrohm modelo LL Aquatrode plus (permite medições também em baixa força iônica). Antes de cada análise o eletrodo foi calibrado com tampões Sigma certificados para pH 4, 7 e 10.

Para as medidas condutimétricas, utilizou-se um condutivímetro Digimed modelo DM-3P, com célula de condutividade composta por dois eletrodos de platina, calibrada

previamente as análises com solução padrão de cloreto de potássio (KCl) de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o que corresponde a $0,14 \text{ S cm}^{-1}$.

Todas as titulações foram efetuadas utilizando uma célula de vidro protegida da entrada de ar, para minimizar a entrada de CO_2 no sistema e termostatizado a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1$) com auxílio de um banho termostático da PolyScience. As adições de titulante foram realizadas com um bureta de pistão manual, com capacidade de 10,00 mL com resolução de 0,01 mL e precisão de 0,005 mL. As interligações do reservatório de titulante com a bureta e desta para célula de vidro, foram feitas com tubos de sílica (pedaço de coluna capilar para CG) para evitar contaminação do dióxido de carbono atmosférico. Todas as titulações foram realizadas sob convecção. A figura 3.2.1 representa um esquema da montagem utilizada para as titulações.

Figura 3.2.1. Esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas e condutimétricas; 1 pH-metro acoplado ao eletrodo de vidro combinado; 2 condutivímetro; 3 banho termostático; 4 célula de vidro termostatizada contendo o eletrodo de vidro e a célula de condutividade; 5 agitador magnético; 6 bureta de pistão; 7 frasco do titulante com suporte para cal-sodada.

3.3. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular por eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato

As determinações dos ácidos orgânicos com baixo peso molecular foram realizadas a partir da separação das espécies, recorrendo ao tampão MES/His com concentração de 20 mmol L⁻¹, acrescido de CTBA de concentração 0,2 mmol L⁻¹ como modificador de fluxo eletroosmótico, cujo pH é 6. O capilar de sílica usado possuía 70 cm (60 cm até o detector), com diâmetro interno de 75 µm. O potencial de separação aplicado foi de -25 kV.

As concentrações das espécies estudadas foram determinadas por meio de curva de calibração externa cujos valores de formiato, acetato e propionato variaram na faixa de 5 a 600, 5 a 300 e 5 a 150 µmol L⁻¹ respectivamente. Os padrões utilizados para confeccionar a curva de calibração foram preparados antes da análise, a partir de uma solução estoque.

As determinações das concentrações dos ácidos orgânicos foram realizadas no trabalho de doutorado em andamento do colega de laboratório Thiago Nogueira.

Capítulo IV – Metodologia

4.1. Metodologia

O programa de simulação de titulação condutimétrica (TC) e análise de dados por regressão não linear (RNL) foi desenvolvido no Excel[®] da Microsoft como um módulo adicional do programa CurTiPot, rebatizado de CurTiPotCond. Adotaram-se os modelos de tabelas e procedimentos de simulação e análise, mantendo a estrutura do programa consagrado e utilizado em mais de 100 países (site: <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/>).

O desenvolvimento do simulador e do recurso de análise por RNL exigiu a adição de uma planilha para criação de tabelas para acomodação de valores de concentração do(s) titulado(s) e do titulante, volume do titulado, número de pontos de adição de titulante, entre outros valores, além de descrever equações dos equilíbrios envolvidos a cada ponto da titulação, utilizados na simulação e nas análises por RNL.

A figura 4.1.1A representa a tabela onde são carregadas as constantes que participaram das simulações e/ou análises por RNL. Em destaque na cor vermelha temos as espécies que podem participar do equilíbrio ácido-base enquanto que no destaque em azul escuro temos os íons que não participam do equilíbrio. Valores de condutividade iônica molar limite (ou a diluição infinita) mais comuns, compilados de diversas fontes (Haddad *et al.*, 2003, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition), foram inseridos em uma tabela adicionada à base de dados de constante de dissociação dos ácidos e bases existente no CurTiPot, de forma a facilitar as escolhas das espécies nas simulações ou nas análises. Na figura 4.1.1B abaixo se vê o início da tabela, que abrange mais de 200 espécies, entre cátions e ânions, da qual são copiados os valores necessários em cada titulação a ser simulada ou analisada.

Tabela de Condutividade Iônica Molar à diluição infinita, 25 °C								A
λ da base	1	2	3	4	5	6	7	
[B]	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	
[HB]								
[H ₂ B]								
[H ₃ B]								
[H ₄ B]								
[H ₅ B]								
[H ₆ B]								
	8	9	10	11	12	13	14	
	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	H ⁺	OH ⁻	
Carga	0	0	0	0	0	1	-1	
λ								

Cátions		Ânions		B
Carga	λ	Carga	λ	
$10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	$10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	$10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	$10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	
H ⁺	1 349,65	349,65	OH ⁻	-1 198 198,00
K ⁺	1 73,48	73,48	Cl ⁻	-1 76,31 76,31
Li ⁺	1 38,66	38,66	NO ₂ ⁻	-1 71,8 71,80
Na ⁺	1 50,08	50,08	NO ₃ ⁻	-1 71,42 71,42
NH ₄ ⁺	1 73,5	73,50	HSO ₄ ⁻	-1 52 52,00
1/2 Ca ²⁺	2 59,47	118,94	1/2 SO ₄ ²⁻	-2 80 160,00

Figura 4.1.1. A) tabela que deve ser carregada com os valores de CIM a diluição infinita; B) início do banco de dados para os valores de CIM de cátions e ânions.

4.2. Simulador de titulação condutimétrica

Para realizar as simulações de TC, montou-se a planilha da Figura 4.2.1, nos mesmos padrões da existente para simulação de titulações potenciométricas do CurTiPot. Nela são especificadas as concentrações analíticas de todas as espécies colocadas em solução (fora do equilíbrio), envolvidas em equilíbrios ácido-base, ou não (eletrólitos fortes), tanto no titulado como no titulante.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	TituladorVirtual - Simulador de Curvas							
2	Composição da amostra hipotética (titulado) e do titulante - concentrações dos ingredientes em mol/L							
3	Titulado	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3	Espécie 4	Espécie 5	Espécie 6	Espécie 7
4	[B]							
5	[HB]							
6	[H ₂ B]							
7	[H ₃ B]							
8	[H ₄ B]							
9	[H ₅ B]							
10	[H ₆ B]							
11	Σ[H ₂ B]	0,000	0	0	0	0	0,0000	0
12	Σ[H]	0,000	0	0	0	0	0,0000	0
13	Σz _i .C _i	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
14	Titulante	Acido Forte	Base Forte	Ac. Carbônico		volumes de Titulado/Titulante (mL)		
15	[B]					Titulado	Água	Soma
16	[HB]					adicionada	adicionada	(Vol Inicial)
17	[H ₂ B]							
18	Σ[H ₂ B]	0,000	0	0	0	Volume Bureta	Nº adições	
19	Σ[H]	0,000	0	0	0			
20	Eletrolitos	Espécie 8	Espécie 9	Espécie 10	Espécie 11	Espécie 12		Media []
21	Carga do Ion	0	0	0	0	0		Eletrolitos
22	C _i (mol/L)							0,000E+00
23	z _i .C _i	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00		0,000E+00

Figura 4.2.1. Tabelas para preenchimento com valores de volumes e concentrações que serão utilizados nas simulações.

Em destaque no retângulo vermelho estão às espécies contidas no titulado (ou deixadas em branco) que participam de equilíbrios ácido-base. Em cada coluna, são especificadas as concentrações, levando em conta o grau de protonação da espécie utilizada no preparo da solução, por exemplo, para uma solução tampão de hidrogenofosfato e dihidrogenofosfato de sódio, escreve-se a concentração de HPO_4^{2-} na linha correspondente a [HB] e a concentração de H_2PO_4^- na linha correspondente a [H₂B], enquanto que a concentração total de Na⁺ (e sua carga) é lançada, por exemplo, na célula B22, do retângulo azul escuro.

No retângulo em verde preenche-se a concentração do titulante (que pode ser um ácido ou uma base) numa das células em branco. É possível levar em conta também a presença de ácido carbônico absorvido do ar no titulante (e no titulado). O volume de amostra a titular e o número de adições de titulante a ser simulado (pontos

na titulação) são especificados no retângulo de cor roxa. No retângulo azul escuro é possível indicar íons que não fazem parte do equilíbrio ácido-base, sejam contra-íons dos componentes a titular, sejam outros eletrólitos (de fundo ou da matriz) que contribuem para a condutância residual. A planilha calcula, na célula H22 (quadrado preto), um valor médio de concentração ponderado pela carga, em analogia com o determinado na análise de dados de TC (reais ou simulados) por RNL, quando não é possível distinguir quais íons estão presentes na amostra.

Mais à direita na mesma planilha foram adicionadas duas tabelas para comportar os valores das constantes de dissociação dos ácidos e de protonação das bases (figura 4.2.2A) usadas para os cálculos das frações molares (será discutido posteriormente) e das CIM à diluição infinita (figura 4.2.2B) que serão utilizadas nas simulações.

	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1	pKas dos ácidos HiB (em ordem invertida) ou pKw-pKb de bases B										A
2		Titulado							Titulante		
3	ácido/base	Espécie 1	Espécie 2	Espécies 3	Espécie 4	Espécie 5	Espécie 6	Espécie 7	Ácido Forte	Base Forte	Ác. Carbonico
4	carga de B	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-2
5	$pK_{a_{n-1}} = \log K_{p1}$								-6	15,742	6,352
6	$pK_{a_{n-1}} = \log K_{p2}$										10,329
7	$pK_{a_{n-2}} = \log K_{p3}$										0,000
8	$pK_{a_{n-3}} = \log K_{p4}$										
9	$pK_{a_{n-4}} = \log K_{p5}$										
10	$pK_{a_{n-5}} = \log K_{p6}$										
11	pKw	13,997									
	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	B		
1	Tabela de Condutividade Iônica Molar à diluição infinita, 25 °C										
2		1	2	3	4	5	6	7			
3	λ da base	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie			
4	[B]										
5	[HB]										
6	[H ₂ B]										
7	[H ₃ B]										
8	[H ₄ B]										
9	[H ₅ B]										
10	[H ₆ B]										
11		8	9	10	11	12	13	14			
12		Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	Espécie	H ⁺	OH ⁻			
13	Carga	0	0	0	0	0	1	-1			
14	λ										
15	λ médio										

Figura 4.2.2. Tabelas para acomodação das constantes de dissociação (A) e as condutividades iônicas molares (B) que serão empregadas nas simulações.

O retângulo vermelho na figura 4.2.2A reúne a carga da forma menos protonada e os pK's dos (até) 7 sistemas ácido-base que poderão fazer parte da titulação, sendo um por coluna. Em destaque na cor verde, estão os pKa's dos possíveis titulantes mais o ácido carbônico. Já a figura 4.2.2B reúne nos retângulos vermelhos os valores de CIM correspondentes às espécies envolvidas, nos seus distintos níveis de protonação. O retângulo azul escuro corresponde aos CIM de outros eletrólitos com concentrações dada na Figura 4.2.1. O retângulo de cor preta indica uma CIM média, útil quando não se diferencia as espécies do eletrólito residual nas simulações, ou seja, também se escolhe valor médio de concentração dos íons que não participam do equilíbrio ácido-base.

Posteriormente, na mesma planilha em que foram inseridas as tabelas para as concentrações e constantes, foram descritas equações genérica para o cálculo da condutância total, que representa o somatório de todas as espécies presente no equilíbrio ácido-base e também daquelas que não fazem parte do equilíbrio, mas que colaboram para a condutância residual. Dessa forma temos a seguinte equação:

$$G = \frac{\sum \Lambda_{mi} \times C_i}{1000} \quad \text{eq. 4.2.1}$$

onde:

G = condutância total em S cm^{-1} ;

C_i = concentração de cada íon em mol L^{-1} ;

$\Lambda_{m,i}$ = condutividade iônica molar de cada íon, em $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$;

O fator de 1000 resulta da conversão de mols por litro em mols por cm^3 .

Nas titulações condutimétricas ácido-base, as principais espécies que contribuem para a condutância total são os íons hidrônio e hidroxila, por possuírem maior CIM. Para as espécies que fazem parte do equilíbrio ácido-base, em especial ácidos e bases fracas e espécies polipróticas cujo $\text{pK}'\text{s}$ estão compreendidos na faixa de pH em que a titulação é realizada, é preciso levar em conta a fração molar. As equações para os cálculos das condutâncias de cada contribuinte são dadas pelas seguintes contribuições:

- Contribuição do íon hidrônio:

$$G_{H^+} = C_{H^+} \times \lambda_{H^+}^{\circ} \quad \text{eq. 4.2.2}$$

- Contribuição do íon hidroxila:

$$G_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \times \lambda_{OH^-}^{\circ} \quad \text{eq. 4.2.3}$$

- Contribuição das espécies que fazem parte do equilíbrio ácido-base:

$$G_i = C_i \times \alpha_i \times \lambda_i^{\circ} \quad \text{eq. 4.2.4}$$

- Contribuição das espécies que não fazem parte do equilíbrio ácido-base:

$$G_i = C_i \times \lambda_i^{\circ} \quad \text{eq.4.2.5}$$

onde:

$G_{(H^+, OH^- \text{ e } i)}$ = condutância em S cm^{-1} ;

C_H^+ = concentração de H^+ em mol L^{-1} ;

K_w = constante de dissociação da água;

$\lambda^0_{(H^+, OH^-)}$ = condutividade iônica molar em $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$;

α = fração molar da espécie frente num nível de protonação dado;

Para o cálculo da fração molar (α) se faz necessário o uso dos valores de pH (obtido no simulador de titulação potenciométrica) e das constantes de dissociação dos ácidos e de protonação das bases que são retiradas das tabela previamente carregada com as espécies que serão simuladas (figura 4.2.2 A). De modo genérico a fração molar é calculada da seguinte forma:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [H^+] + \beta_{1+n} \times [H^+]^{1+n}} \dots \quad \text{eq. 4.2.6}$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 + [H^+]}{1 + \beta_1 \times [H^+] + \beta_{1+n} \times [H^+]^{1+n}} \dots \quad \text{eq. 4.2.7}$$

$$\alpha_{1+n} = \frac{\beta_{1+n} + [H^+]^{1+n}}{1 + \beta_1 \times [H^+] + \beta_{1+n} \times [H^+]^{1+n}} \dots \quad \text{eq. 4.2.8}$$

Onde:

α = fração molar;

β = constante cumulativa de protonação das bases;

n = número que deve ser ≥ 1 .

Todas as equações descritas acima tiveram que ser adaptadas à notação do Excel®, pois o *software* trabalha com sistemas de linhas e colunas. A fórmula para o cálculo da condutância total (G_T) adaptada está representada abaixo. Ela é aplicada a cada ponto da titulação, sendo que estes dados e cálculos são lançados na planilha a partir da linha de número 41, correspondente ao titulado sem adição de titulante, sendo que cada linha subsequente, indica um volume de titulante adicionado. Cada uma das muitas colunas usadas (sempre indicado por letras), corresponde a etapas de cálculo para uma determinada espécie. Sendo assim, tem-se a fórmula adaptada e em seguida a imagem 4.2.3 indica onde foi inserida na planilha:

$$G_T = (AS41 + AT41 + AU41 + AV41 + AW41 + AX41 + AY41 + AZ41 + BJ41 + BH41 + BI41) \quad \text{eq. 4.2.9}$$

onde:

G_i = condutância total ($S \text{ cm}^{-1}$);

41 = representa um ponto da titulação ou uma adição do titulante;

AS41; AT41; AU41; AV41; AW41; AX41; AY41 = condutividade de cada espécie titulada que participa do equilíbrio ácido-base;

AZ41 = concentração do contra íon do titulante multiplicado pela sua CIM e fator de diluição;

BJ41 = média das concentrações dos íons que não fazem parte do equilíbrio ácido-base multiplicada pela CIM média dos íons correspondentes e pelo fator de diluição (é

possível indicar os íons se necessário, mas cabe ressaltar que a técnica não é seletiva neste caso);

BH41 = a concentração de H^+ multiplicado pela sua CIM;

BI41 = a concentração de OH^- multiplicado pela sua CIM.

	A	B	C	D	G
	Volume Adicionado	pH	H+	OH-	Condutividade Total (GT)
40					
41	0,00	3,04	9,06E-04	1,10E-11	3,50E-04
42	0,39	3,32	4,77E-04	2,09E-11	2,22E-04
43	0,62	3,60	2,52E-04	3,98E-11	1,59E-04
44	0,77	3,88	1,33E-04	7,55E-11	1,30E-04
45	0,89	4,16	6,98E-05	1,43E-10	1,19E-04
46	1,02	4,43	3,68E-05	2,72E-10	1,20E-04
47	1,16	4,71	1,94E-05	5,16E-10	1,28E-04
48	1,30	4,99	1,02E-05	9,79E-10	1,38E-04
49	1,42	5,27	5,38E-06	1,86E-09	1,48E-04
50	1,50	5,55	2,83E-06	3,53E-09	1,56E-04
51	1,57	5,83	1,49E-06	6,70E-09	1,63E-04
52	1,63	6,10	7,87E-07	1,27E-08	1,69E-04
53	1,69	6,38	4,15E-07	2,41E-08	1,77E-04
54	1,77	6,66	2,18E-07	4,58E-08	1,88E-04
55	1,88	6,94	1,15E-07	8,69E-08	2,03E-04
56	2,01	7,22	6,08E-08	1,65E-07	2,20E-04
57	2,14	7,50	3,19E-08	3,13E-07	2,37E-04
58	2,24	7,77	1,68E-08	5,94E-07	2,51E-04
59	2,31	8,05	8,07E-09	1,13E-06	2,60E-04
60	2,36	8,33	4,67E-09	2,14E-06	2,66E-04
61	2,38	8,61	2,46E-09	4,06E-06	2,70E-04
62	2,40	8,89	1,30E-09	7,71E-06	2,73E-04
63	2,42	9,17	6,83E-10	1,46E-05	2,75E-04
64	2,43	9,44	3,60E-10	2,78E-05	2,79E-04
65	2,46	9,72	1,90E-10	5,27E-05	2,84E-04
66	2,51	10,00	9,99E-11	1,00E-04	2,95E-04
67	2,59	10,28	5,26E-11	1,90E-04	3,15E-04
68	2,76	10,56	2,77E-11	3,61E-04	3,53E-04

Figura 4.2.3. Local onde foi inserido o cálculo da condutância total e também onde são acomodados os valores de volume e pH, convertidos para concentração de H^+ e OH^- . Esses cálculos foram inseridos abaixo da figura 4.2.2.

O retângulo de cor vermelha na figura 4.2.3 identifica as colunas dos valores de pH e volume adicionado, extraídos do simulador para curvas de titulação potenciométrica (a mesma simulação deve ser executada para obter valores de pH que serão utilizados nos cálculos das frações molares). Já o de cor azul escuro identifica as colunas com as concentrações de H^+ e OH^- correspondentes ao pH. Em verde, está a coluna do resultado da aplicação da fórmula da condutância total (G_T) adaptada.

A seguir, um exemplo da maneira como é realizado o cálculo das espécies que fazem parte do equilíbrio ácido-base, em seguida temos os locais onde foram inseridas as fórmulas para a fração molar (figura 4.2.4 A) e para a condutividade das espécies a serem tituladas (figura 4.2.4 B).

$$\text{AS41} = (((\text{AN41} * \$\text{AM\$4} + \text{AO41} * \$\text{AM\$5} + \text{AP41} * \$\text{AM\$6}) * \$\text{H\$11}) * \text{F41}) / 1000 \quad \text{eq. 4.2.10}$$

onde:

AN41;AO41;AP41 = fração molar (α);

\$\$AM\$4;\$\$AM\$5;\$\$AM\$6 = condutividade iônica molar;

\$H\$11 = concentração da espécie (mol L^{-1});

F41 = diluição.

A											
	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W
39	alfa 0	alfa1	alfa2	alfa3	alfa4	alfa5	alfa6	alfa0	alfa1	alfa2	alfa3
40	Espécie 1							Espécie 2			
41	3,05E-14	6,19E-05	8,87E-01	1,13E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,89E-02	9,81E-01	0,00E+00	0,00E+00
42	1,16E-13	1,24E-04	9,37E-01	6,29E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,54E-02	9,65E-01	0,00E+00	0,00E+00
43	4,31E-13	2,43E-04	9,66E-01	3,41E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,50E-02	9,35E-01	0,00E+00	0,00E+00
44	1,58E-12	4,68E-04	9,81E-01	1,83E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,17E-01	8,83E-01	0,00E+00	0,00E+00
45	5,73E-12	8,96E-04	9,88E-01	9,71E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-01	8,00E-01	0,00E+00	0,00E+00
46	2,07E-11	1,71E-03	9,93E-01	5,14E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,22E-01	6,78E-01	0,00E+00	0,00E+00
47	7,48E-11	3,24E-03	9,94E-01	2,71E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,74E-01	5,26E-01	0,00E+00	0,00E+00
48	2,69E-10	6,15E-03	9,92E-01	1,42E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,32E-01	3,68E-01	0,00E+00	0,00E+00

B																
	AS	AT	AU	AV	AW	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BD	BE	BF	BG	BH
39	G	G	G	G	G	G	G	G Tlante	G Tlante	G	G	G	G	G	G	G
40	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3	Espécie 4	Espécie 5	Espécie 6	Espécie 7	Contra íon Carbônico	Ác.	íon 1	íon 2	íon 3	íon 4	íon 5	íon 6	H+
41	3,19E-05	7,75E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,17E-04
42	3,31E-05	1,42E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,39E-05	6,90E-18	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,64E-04
43	3,37E-05	2,58E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,75E-05	3,90E-17	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,53E-05
44	3,41E-05	4,59E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,64E-05	1,73E-15	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,46E-05
45	3,42E-05	7,85E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,36E-05	7,21E-15	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,34E-05
46	3,42E-05	1,25E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,10E-05	2,94E-15	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-05
47	3,42E-05	1,83E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,88E-05	1,18E-14	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,40E-06
48	3,42E-05	2,43E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,64E-05	4,53E-14	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,35E-06

Figura 4.2.4. Células da planilha em que foram inseridos os cálculos dos alfas (A) e das condutâncias de cada espécie (B) e de todas as espécies usadas na simulação.

Na figura 4.2.4 A estão representados os cálculos para as frações molares. Nela estão indicados apenas dois exemplos, mas foram inseridos cálculos para até 7

espécies. O alfa 0 indica a forma menos protonada e conforme aumenta o número do alfa, mais a espécie está protonada. A Figura 4.2.4 B representa os locais onde são realizados os cálculos intermediários das condutâncias de cada espécie. As colunas de AS até AY representam as espécies que participam do equilíbrio ácido-base, AZ e BA representam o contra íon do titulante e a contribuição do ácido carbônico presente no titulante, respectivamente. As colunas de BB até BG são para os outros íons que contribuem para a condutância residual, enquanto que as colunas BH e BI são destinados aos cálculos de condutividade para o íon H^+ e OH^- , respectivamente. A coluna BJ é utilizada para o cálculo considerando uma concentração e CIM médio, que pode ser empregada nas titulações, já que a técnica não permite distinguir íons nas amostras.

Com a planilha para simulação de TC pronta, foram realizadas algumas simulações para verificar se as fórmulas descritas estão funcionando corretamente, seguindo o procedimento que será descrito a seguir.

O primeiro passo é escolher as espécies que farão parte da simulação e carregar todas as constantes necessárias, como as condutividades iônicas e as constantes de dissociação dos ácidos e de protonação das bases (Figura 4.2.2 A e 4.2.2 B respectivamente). Em seguida, incluir os valores de concentração para as espécies escolhidas e também para o titulante em lugares indicados nas tabelas (Figura 4.2.1). Vale lembrar que é possível acrescentar o ácido carbônico, muitas vezes presente no titulante em medidas reais. Nessa etapa também é escolhido o volume de titulado e o número de adições a serem feitas. Todo o procedimento descrito acima deve ser seguido para ambos os simuladores (TC e TP). Cabe ressaltar que antes de realizar a simulação da curva de TC, deve-se primeiramente simular as curvas de TP, pois os

valores de pH serão transferidos para planilha de simulação de curvas de TC, para realizar os cálculos das frações molares.

O gráfico abaixo exemplifica uma simulação em que foram exploradas todas as equações descritas acima e que leva em conta espécies que participam dos equilíbrios ácido-base e também espécies que contribuem com a condutância total sem estarem envolvidas nos equilíbrios.

Figura 4.2.5. Gráfico da titulação condutimétrica simulada contendo 1,00 mmol L⁻¹ H₃PO₄, CH₃COOH 1,00 mmol L⁻¹, HCOOH 1,00 mmol L⁻¹, HCl 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 1,00 mmol L⁻¹, titulados contra 30,0 mmol L⁻¹ NaOH contendo 3,00 mmol L⁻¹ de H₂CO₃.

Depois de diversificadas avaliações, comprovando o correto funcionamento da planilha de simulação de TC, inclusive por comparação de cálculos efetuados pelo programa *PeakMaster* para alguns pontos extraídos das titulações (esse programa não simula titulações completas, como será visto no capítulo de Resultados e Discussões), adicionou-se um algoritmo de adição controlada de dispersão aos dados de condutância e volume, de forma simular erros experimentais aleatórios (distribuição

gaussiana) tal como ocorrem em medidas reais. O exemplo a seguir é a aplicação de dispersão aos dados obtidos no gráfico da figura 4.2.5.

Figura 4.2.6. Gráfico da curva de TC usando os mesmos dados da simulação anterior, com aplicação de 10% de dispersão aos dados de condutância e de 0,05 mL aos dados de volume, indicado pelos pontos amarelados.

4.3. Planilha para análise de dados de TC por RNL

Os recursos para análise de dados de TC por regressão não linear foram adicionados à planilha de RNL já existente no CurTiPot para TP. Passou-se a minimizar simultaneamente os quadrados dos desvios (ou outra função destes) ponderados de ambos os conjuntos de medições utilizando o suplemento Solver do Microsoft Excel®, previamente instalado. A maneira como foram inseridas as tabelas para as constantes de CIM e as equações para os cálculos das frações molares e condutância seguiram o mesmo padrão da planilha de simulação de TC.

Assim como nas simulações, nesta planilha também é preciso seguir procedimentos para executar as regressões. O primeiro passo é inserir em local definido, como mostra a figura 4.3.1, os dados de pH, condutância e volume, originários de simulação ou por medições reais.

	A	B	C	D	E	F	G	H
39	Vol ad.	pH	"pH"	[H]	delta^2	L	L	delta^2
	mL	Real ou	ajustado	mol/L		Real ou	ajustado	L
40		simulado				simulado		
41	0,000	2,9927	3,1054	1,02E-03	8,403E-08	4,326E-04	3,686E-04	4,095E-09
42	1,000	3,0576	3,1647	8,76E-04	6,165E-08	4,085E-04	3,422E-04	4,385E-09
43	2,000	3,1261	3,2244	7,48E-04	4,251E-08	3,846E-04	3,164E-04	4,650E-09
44	3,000	3,1992	3,2849	6,32E-04	2,644E-08	3,610E-04	2,912E-04	4,879E-09
45	4,000	3,2784	3,3460	5,27E-04	1,359E-08	3,380E-04	2,669E-04	5,058E-09
46	5,000	3,3653	3,4081	4,31E-04	4,476E-09	3,156E-04	2,437E-04	5,171E-09
47	6,000	3,4624	3,4711	3,45E-04	1,542E-10	2,942E-04	2,221E-04	5,199E-09
48	7,000	3,5723	3,5353	2,68E-04	2,279E-09	2,744E-04	2,028E-04	5,131E-09
49	8,000	3,6983	3,6008	2,00E-04	1,280E-08	2,571E-04	1,866E-04	4,969E-09
50	9,000	3,8421	3,6681	1,44E-04	3,241E-08	2,435E-04	1,745E-04	4,761E-09

Figura 4.3.1. Locais para inserir os dados de volume, pH e condutância simulados ou reais para análise por RNL.

No caso das simulações, deve-se carregar as mesmas constantes (CIM e pK's) utilizadas, enquanto que nas análises de medições reais, carrega-se as constantes das possíveis espécies presentes na amostras. O retângulo verde da figura 4.3.2 indica o local para preenchimento com a concentração do titulante, tanto da simulação quanto das medidas reais. Se o ácido carbônico foi utilizado na simulação, a sua concentração deve ser incluída também. Já para as medidas reais, o valor pode ser indicado diretamente (caso seja conhecido) ou pode ser estimado pela regressão. O retângulo de cor vermelha da figura 4.3.2 indica o local para inserir o valor do volume da amostra utilizado em ambas às situações (simulado e real).

Análise de Dados de Titulação II – Regressão									
Concentrações de equilíbrio (no pH inicial) e totais de cada base (em azul), ajustadas por Regressão									
Titulado	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3	Espécie 4	Espécie 5	Espécie 6	Espécie 6		
Espécie									
[B]	0	0	0	0	0	0	0		
[HB]	0	0	0	0	0	0	0		
[H ₂ B]	0	0	0	0	0	0	0		
[H ₃ B]	0	0	0	0	0	0	0		
[H ₄ B]	0	0	0	0	0	0	0		
[H ₅ B]	0	0	0	0	0	0	0		
[H ₆ B]	0	0	0	0	0	0	0		
Σ[H _i B]	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
Σ[H] ligado	0	0	0	0	0	0	0	0,00E+00	
max. H livre	0	0	0	0	0	0	0	0,00E+00	
Titulante	Ácido forte	Base forte	Ac. carbônico	Vol. Titulado (mL)					
[B]				Amostra	Água	Total			
[HB]				20	0	20,00			
[H ₂ B]									
Σ[H _i B]	0	0	0	Σ[H _i B]					
Σ[H]	0	0	0	Σ[H]	pH	12,897			
Zerar 1 (g = 1)	(Re)Calcular I		Sobrepor curva ajustada por RNL		Remover curva ajustada				
Titulado	Espécie 1	Espécie 2	Espécie 3	Espécie 4	Espécie 5	Espécie 6	Espécie 6	ΣΣ	Contra Tante
ZnCl ₂	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	Na+
Eletrolitos	Na+	K+	1/2 Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	1/2 SO ₄ ²⁻	Eletrolitos	Cálculo	0,00E+00
Carga do len	0	0	0	0	0	0	ΣΣ	RNL-Cond	[Cond.]
C _i (mol/L)	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	
Z _i C _i	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	

Figura 4.3.2. Tabela onde são inseridos os valores conhecidos (titulante, volume da amostra, etc.) e também onde são retornados os valores obtidos após os ajustes por RNL.

O passo seguinte é indicar na caixa de diálogo do Solver (figura 4.3.3) as células que correspondem às incógnitas (ou variáveis dependentes) a serem resolvidas, que geralmente são as concentrações das espécies em estudo (indicada pelo retângulo azul escuro e pelas células indicadas por $[H^+]$ e $[Cond.]$ de cores azuis da figura 4.3.2). Nesta etapa também é indicada a célula (pré-definida na hora da construção do programa) onde será realizada a minimização do somatório dos quadrados dos desvios dos dados de condutimetria e potenciometria, ponderados conforme será visto adiante.

Figura 4.3.3. Caixa de diálogo do Solver, onde são indicadas as células variáveis e a célula de destino para do somatório dos mínimos quadrados dos desvios dos dados de potenciometria e condutimetria.

Para realizar o processo de ajuste iterativo, foi definido nas opções do Solver um limite de 100 iterações, com um tempo máximo de 30 segundos, precisão de 10^{-20} e convergência também de 10^{-20} , com baixa porcentagem de tolerância, como indicado na figura 4.3.4. Essas atribuições são aplicadas automaticamente quando a convergência não ocorre antes disso. Todos os valores atribuídos são definidos pelo usuário na caixa de diálogo das opções do Solver. As tolerâncias exageradamente restritivas de convergência que foram especificadas para que o usuário não tenha que alterá-las dependendo do conjunto de dados, muitas vezes levam o algoritmo a ser finalizado por tempo ou número de iterações, com a mensagem de que o Solver não foi capaz de encontrar uma solução que atenda às tolerâncias. Isto, todavia, não significa que a solução encontrada seja errada ou insatisfatória, podendo, em geral ser aproveitada.

Figura 4.3.4. Caixa de dialogo das opções do Solver, para definição de critérios de convergência e de interrupção por tempo ou número de iterações.

Avaliações utilizando o programa de RNL para ajuste simultâneo de dados de TP e TC serão tratadas no capítulo de resultados e discussão, levando em conta dados simulados com e sem dispersão e também dados de titulações de amostras reais.

4.4 Ponderações de dados e correções para força iônica

Quando se analisa independentemente os dados de TP e de TC, o programa de RNL busca minimizar, usualmente, o quadrado dos desvios entre as medições experimentais (ou simuladas) e as calculadas pelas equações e parâmetros ajustados, como mostram as equações 4.4.1 e 4.4.2.

- TP-RNL:

$$\Sigma = \left(C_{H \text{ exp}} - C_{H \text{ cal}} \right)^2 \quad \text{eq. 4.4.1}$$

- TC-RNL:

$$\Sigma = \left(G_{\text{exp}} - G_{\text{cal}} \right)^2 \quad \text{eq. 4.4.2}$$

Ao se visar o ajuste de parâmetros (p.ex., concentrações) que satisfaçam tanto as medições potenciométricas como as condutimétricas ao longo das titulações, a aproximação mais simples seria combinar aditivamente os resíduos das equações 4.4.1 e 4.4.2, como visto na equação 4.4.3. Todavia, as ordens de grandeza das variáveis medidas são muito diferentes, assim como as incertezas a elas associadas. Há necessidade, pois, de introduzir uma ponderação dos dois conjuntos de resíduos quadráticos, de forma que assumam aproximadamente a mesma magnitude, o que se efetuou com a introdução dos termos P_{C_H} e P_G na equação 4.4.4 Na planilha, considerou-se $P_{C_H}=1$, de modo que basta definir P_G .

- TPC-RNL :

$$\Sigma = \left(C_{H \text{ exp}} - C_{H \text{ cal}} \right)^2 + \left(G_{\text{exp}} - G_{\text{cal}} \right)^2 \quad \text{eq. 4.4.3}$$

- TPC-RNL ponderada:

$$\Sigma = \left(C_{H \text{ exp}} - C_{H \text{ cal}} \right)^2 \times P_{C_H} + \left(G_{\text{exp}} - G_{\text{cal}} \right)^2 \times P_G \quad \text{eq. 4.4.4}$$

Para a ponderação interna do conjunto de dados de TP foi introduzido um recurso adicional que possibilita dar ou não maior peso a determinada região da curva sigmoidal. Por exemplo, para melhor determinar as concentrações, valoriza-se a inflexão atribuindo maior peso para essa região, em detrimento das regiões tamponadas. Já quando o interesse é refinar os valores de pK , interessante dar maior

peso aos dados das regiões tamponadas. Para tanto, recorre-se à aproximação da derivada primeira na região de cada ponto, a saber:

$$\Sigma = \left(\left(\left| \frac{\Delta pH}{\Delta V} \right| \right)^a \times \left(|C_{H\text{exp}} - C_{H\text{cal}}| \right)^b \right)_{\text{eq. 4.4.5}}$$

Nesta equação, o expoente variável **b** substitui o valor usual 2. Isso tem sua utilidade para diminuir a influência de um ou outro ponto com erro accidental elevado (*outliers*) sem ter que removê-lo(s) do conjunto de dados, exclusão que, de qualquer forma, ainda pode ser tentada numa fase posterior. Na equação, observa-se a utilização do módulo das diferenças (resíduos), um requisito para que, p.ex., para $b=1$, o somatório seja sempre positivo.

A compatibilização da precisão dos dados das duas técnicas mediante escolha de P_G , assim como a modificação do expoente **a** (e, menos frequentemente, **b**) pode ser avaliada em sucessivas repetições dos ajustes por RNL, prestando atenção nas figuras geradas pela planilha, apresentando os resíduos ponto a ponto, verificando se são aleatórios ou se apresentam tendências.

Pressupondo a possibilidade de trabalhar com amostras com força iônica significativa e buscando melhorar os resultados dos parâmetros obtidos pelos ajustes, foi levada em consideração a aplicação de correções para o coeficiente de atividade e para as condutividades iônicas molares limite (ou a diluição infinita).

A correção, ou ainda as estimativas para os coeficientes de atividade, é prática pouco comum nas titulações (salvo estudos de determinação de constantes de

equilíbrio). Quando muito, as titulações são realizadas sob condições de força iônica aproximadamente constante e similar à utilizada na calibração do eletrodo de vidro combinado. O efeito da força iônica (I) sobre titulações ácido-base potenciométricas é freqüentemente ignorado porque seu efeito sobre a localização do ponto estequiométrico de curvas com inflexões bem definidas é mínimo e, além disso, os fenômenos de interação iônica são complexos, dificultando estimativas exatas de coeficientes de atividade individuais tanto mais difíceis quanto maior a força iônica (Santiago, 2009).

Entre as diversas equações propostas na literatura para estimar coeficientes de atividade, escolheu-se uma das mais práticas, qual seja, a equação 4.4.6, conhecida por equação de Davies – uma extensão da equação de Debye-Hückel. Isto porque usa valores médios fixos para os parâmetros que noutras equações demandam valores específicos para cada espécie. Justamente por isso a precisão das estimativas pode decrescer mais rapidamente em força iônica superior a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando, de qualquer forma, se torna necessário passar a considerar outras interações como formação de pares iônicos, que dependem não só de I mas da identidade das espécies envolvidas e para as quais nem sempre há constantes de equilíbrio disponíveis.

$$\log \gamma_i = -A_\gamma |Z_+ Z_-| \times \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \times I \right) \quad \text{eq. 4.4.6}$$

onde:

A e B são os valores que dependem da temperatura e da constante dielétrica do solvente (para água a 25°C , $A = 0,509$ e $B = 0,300$);

Z_i = cargas das espécies

I = força iônica, dado por:

$$I = 0,5 \times \sum Z_i \times c_i \quad \text{eq. 4.4.7}$$

c_i = concentração das espécies.

Assim como o coeficiente de atividade, a condutividade iônica molar limite sofre alterações influenciadas pela força iônica. A correção para esse efeito foi realizada aplicando a equação de Onsager (4.4.8), que leva em conta as constantes que depende do meio e da temperatura, além da concentração dos íons envolvidos, representada por (Weissberger & Rossiter, 1971):

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) \times \sqrt{c} \quad \text{eq. 4.4.8}$$

Λ = condutividade iônica molar;

Λ_0 = condutividade iônica molar limite;

c = concentração do íon em questão;

α e β = são constantes que dependem da natureza do solvente, dados por:

$$\alpha = \frac{8,20 \times 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{eq. 4.4.9}$$

$$\beta = \frac{82,5}{(DT)^{\frac{1}{2}} \times \eta} \quad \text{eq. 4.4.10}$$

D = constante dielétrica;

T = Temperatura absoluta;

η = viscosidade.

Para água a 25°C, $\alpha = 0,2277$ e $\beta = 59,86$ (Conway, 1952).

Nas correções de condutância pela equação de Onsager implantadas na planilha de análise por RNL, observou-se melhora na concordância dos valores estimados frente aos tabelados na literatura para faixa de concentração mais ampla, especialmente para espécies bivalentes, ao substituir o valor da concentração c da equação 4.4.8 pelo valor da força iônica.

As correções pelas equações de Davies e de Onsager são aplicadas após a realização de um primeiro ajuste de parâmetros por RNL ignorando os efeitos da força iônica. Um segundo refinamento da estimativa de I , em geral, faz pouca diferença. Em aplicações rotineiras a amostras similares, naturalmente, pode-se iniciar a primeira regressão com a estimativa anterior de I .

4.5. Sistema de oxidação acelerada e coleta dos produtos voláteis

Uma das aplicações da TPC-RNL envolveu amostras originadas da coleta de produtos voláteis da oxidação do biodiesel. O estudo de tais amostras por eletroforese capilar compõe o trabalho de doutoramento do colega Thiago Nogueira, que, no desenvolvimento do sistema experimental para a coleta de amostras, também contou

com a colaboração do especialista Fernando da Silva Lopes e do estudante de iniciação Guilherme Minoru. A montagem experimental mostrada da figura 4.5.1 simula o teste Rancimat (aquecimento sobre aplicação de um fluxo de ar), servindo uma bomba de aquário para efetuar o borbulhamento de ar na amostra através de um tubo de Teflon[®] e um restritor de fluxo para manter a vazão em 10 L h⁻¹ de ar (Hidalgo P., *et. al.*2009).

A amostra foi acondicionada em um tubo de ensaio vedado com uma tampa de Teflon[®] com dois orifícios (entrada e saída de ar). Para a saída de ar e captação dos compostos voláteis também foi empregado tubo de Teflon[®] com extremidade imersa em água deionizada (50 mL). A temperatura foi controlada utilizando uma manta de aquecimento com controle de temperatura ajustado para 110 °C.

O acompanhamento do processo de oxidação foi monitorado por medidas de condutância da água de coleta em tempo real. O interfaceamento do condutivímetro ao PC foi realizado através da conversão do sinal analógico para digital utilizando uma placa de aquisição de dados da National Instruments (NI USB-6009).

Figura 4.5.1. Sistema de oxidação acelerada e coleta dos produtos voláteis.

Para determinação dos produtos voláteis formados, foram separadas duas alíquotas, uma de 500 μ l e outra de 20 mL, para análise por eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato e por titulação potencio-condutimétrica utilizando regressão não linear, respectivamente.

Capítulo V – Resultados e Discussão

5.1. Resultados e discussão

Neste capítulo serão discutidas as avaliações realizadas com o programa de regressão não linear aplicado aos dados obtidos nas titulações potenciométricas e condutimétricas simuladas e reais.

De início, as avaliações foram voltadas às aplicações dos ajustes por RNL simultânea (TPC-RNL) para os dados obtidos a partir dos programas de simulação de curvas de titulação potenciométrica (TP) e titulação condutimétrica (TC). Esses ajustes também foram realizados com aplicação de dispersões de dados, de forma a se aproximar de medidas reais.

A aplicação prática se deu na re-avaliação e comparação dos resultados de análise de água de chuva obtidos anteriormente por outro programa desenvolvido por Coelho recorrendo ao pacote gráfico Origin[®] da Microcal para efetuar ajustes por RNL aos dados de curvas de titulação, porém aplicado separadamente aos dados de TP e TC (Coelho, 2005).

Como nova aplicação para amostra real, foi avaliada água de coleta dos produtos voláteis da oxidação acelerada do biodiesel, processo conhecido como método Rancimat. As espécies avaliadas neste processo são os ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Os resultados das análises por TPC-RNL ainda foram comparados aos obtidos por eletroforese capilar (EC).

Outra avaliação envolvendo o programa de TPC-RNL foi realizada através da comparação dos resultados dos cálculos da força iônica, pH e condutividade obtidos após os ajustes por RNL, aos obtidos pelo programa *PeakMaster* (PM) (site *Group of*

electromigration separation processes <<http://web.natur.cuni.cz/~gas/>>), que apesar de ser um programa para simulações de eletroferogramas, também faz cálculos de pH, força iônica, condutividade e capacidade tamponante.

O programa TPC-RNL não permite obter os desvios padrões das variáveis analisadas após os ajustes das curvas de titulação, mas no trabalho eles foram estimados por simulações sucessivas, empregando as mesmas condições das medições reais, como o número de pontos de adição de titulante e concentrações obtidas após os ajustes.

O desvio padrão e as comparações dos resultados dos cálculos da força iônica, pH e condutividade descritos no trabalho foram realizados visando uma comparação direta com os resultados obtidos na avaliação das amostras do produto de oxidação do biodiesel, mas o procedimento pode ser aplicado a qualquer tipo de amostra ou resultado obtido após o ajuste por RNL.

5.2. Avaliação dos dados simulados de TP e TC, utilizando o programa TPC-RNL

Com o programa de análise de titulação por RNL pronto, a primeira etapa foi averiguar o funcionamento das equações desenvolvidas, utilizando os dados obtidos em simulações. Dessa forma, foram realizados vários testes empregando os dados obtidos nos módulos que simulam titulações potenciométrica e condutimétrica.

As avaliações foram feitas empregando vários sistemas em que houve variação do número de espécies tituláveis, assim como de concentrações. Também foram

realizados testes com aplicação de dispersão nos valores de pH, condutividade e volume, de forma a representar melhor as titulações reais.

A primeira simulação foi realizada utilizando $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH como titulante, contendo $0,100 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2CO_3 . As espécies tituladas foram H_3PO_4 ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), CH_3COOH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), HCl ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e KCl ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), como espécie que não participa do equilíbrio ácido-base, mas que contribui para a condutividade residual. A seguir são apresentados os gráficos de TP e TC simuladas e suas curvas calculadas com os parâmetros ajustados por RNL.

Figura 5.2.1. Gráficos das curvas simuladas para dados de TP (A) e TC (B) e seus respectivos ajustes por RNL. Concentrações (em mmol L^{-1}): H_3PO_4 , 1,00; CH_3COOH , 1,00; HCl , 1,00; e KCl , 1,00 em 20 mL de titulado; titulante, NaOH, 25, H_2CO_3 , 0,1.

Os ajustes obtidos para os dados simulados de TP e TC representados na figura 5.2.1 retornaram os seguintes valores de concentração: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para C_{H^+} total,

1,00 mmol L⁻¹ para H₃PO₄, 1,00 mmol L⁻¹ para CH₃COOH, 1,00 mmol L⁻¹ para KCl. A contribuição do ácido forte para a concentração de H⁺ livre no sistema é obtida pela diferença da concentração de C_{H⁺} total e as contribuições das demais bases protonáveis (entre elas, os ácidos fracos). Dessa forma a concentração de HCl, obtida por diferença, foi de 1,00 mmol L⁻¹. O ajuste foi perfeito para este sistema complicado, o que foi facilitado por terem sido os dados gerados sem dispersão.

A segunda simulação foi realizada com os mesmos constituintes e concentrações do exemplo anterior, porém com aplicação de dispersão nos valores de pH (s=0,03), no volume (s=0,05 mL) e na condutividade (s=2,0%). Os gráficos de TP e TC para as simulações e para os ajustes estão indicados na figura 5.2.2.

Figura 5.2.2. Gráficos das curvas simuladas com dispersão de dados para pH, volume e condutividade e seus respectivos ajustes por RNL.

Os valores de concentração retornados após a RNL para o sistema simulado sobre influência da dispersão nos dados foram de $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para H^+ , $0,98 \text{ mmol L}^{-1}$ para H_3PO_4 , $1,06 \text{ mmol L}^{-1}$ para CH_3COOH e $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para KCl . Para o HCl , por diferença, foi encontrada a concentração correta de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

A simulação seguinte teve o objetivo de verificar os ajustes para ácidos fracos com valores de pK_a 's próximos, como é o caso do ácido acético e fórmico. O titulante usado foi o NaOH com concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ contendo H_2CO_3 com concentração de $0,100 \text{ mmol L}^{-1}$. Os titulados foram o CH_3COOH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), HCOOH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e HCl ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) mais KCl ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) como eletrólito que contribui para a condutividade residual mas não participa do equilíbrio ácido base. A seguir temos na figura 5.2.3 os gráficos de TP e TC para os dados simulados e seus respectivos ajustes.

Figura 5.2.3. Gráficos das simulações de TP (A) e TC (B) com seus respectivos ajustes por RNL, para sistema contendo ácidos fracos com pK_a 's próximos em sua composição.

Os resultados obtidos nas curvas simuladas para os dados de TP (A) e TC (B) que envolve ácidos fracos com pKa's próximos em sua composição foram: $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para H^+ total, $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para o ácido acético, $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ para o ácido fórmico e a do KCl foi de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. O ácido forte (HCl), obtido pela diferença entre o C_{H^+} total e os ácidos fracos foi de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

A simulação a seguir foi realizada para solução mais diluída contendo cinco espécies tituláveis além da contribuição de um sal que faz elevar a condutividade residual. As concentrações usadas foram da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, indicando uma condição muito desfavorável para análises por titulação. Como titulante foi utilizada uma base forte (NaOH) com concentração de $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ acrescida de $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2CO_3 . Os titulados empregados foram CH_3COOH , HCOOH , NH_4OH , H_2CO_3 e HCl , todos com concentração de $25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e o eletrólito, KCl $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os gráficos de TP e TC com suas respectivas simulações e ajuste por RNL são apresentados na Figura 5.2.4.

Figura 5.2.4. Gráficos para os dados de TP (A) e TC (B) simulados e seus respectivos ajustes por RNL.

O sistema simulado retornou, após o ajuste por RNL, os seguintes valores: H^+ total = $153 \mu\text{mol L}^{-1}$, CH_3COOH = $24,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, HCOOH = $26,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, NH_4OH = $27,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, H_2CO_3 = $24,9 \mu\text{mol L}^{-1}$. O KCl retornado foi $119,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o HCl obtido pela diferença entre o C_{H^+} total e a espécies protonáveis foi de $24,3 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os dados simulados de TP e TC permitiram explorar a análise por RNL de diversos sistemas, como por exemplo, misturas que poderiam conter ácidos fracos e fortes, espécies polipróticas e ainda eletrólitos de fundo. Os resultados variaram conforme a complexidade desses sistemas, sendo mais favoráveis para aqueles com

menos variáveis para ajustar, maior distanciamento entre pKs e com concentrações usuais para TP e TC (10^{-3} a 10^{-1} mol L⁻¹) e menos favorável para sistemas com concentrações muito baixa (da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹) e/ou com mais variáveis ou ainda, pKa's próximos.

O programa fornece estimativas iniciais de constantes como pKs, condutividade iônica molar (valores encontrados e livros textos ou tabelas de *handbook* e previamente carregados nas suas respectivas tabelas) para realizar os ajustes, porém, em casos onde as titulações são realizadas em condições diferentes daquelas em que as constantes foram obtidas, é possível refinar esse valores tabelados. Também é possível determinar esses parâmetros (pK e λ) para novos sistemas.

5.3 Re-avaliação de amostra de água de chuva pelo programa TPC-RNL e comparação com os resultados obtidos por TP-RNL e TC-RNL

Outra aplicação usando o programa TPC-RNL foi o ajuste de dados obtidos pela titulação de amostras de água de chuva. Tendo em vista os bons resultados para as simulações com concentrações da ordem $\mu\text{mol L}^{-1}$, foram analisadas algumas amostras dessa matriz complexa, com várias espécies tituláveis e de baixas concentrações.

Os ajustes realizados nas amostras de água de chuva foram feitos utilizando dados de titulação do trabalho de mestrado da Lúcia Coelho, em que também foi desenvolvido programa para análise de dados por RNL, porém os ajustes eram realizados individualmente para os dados de titulação potenciométrica (TP-RNL) e condutimétrica (TC-RNL).

O trabalho de mestrado desenvolvido por Lúcia Coelho (Coelho, 2005) utilizou o *software* Origin[®] da Microcal, que possui algumas vantagens em relação ao Microsoft Excel[®] (utilizado nesse trabalho), como a qualidade gráfica, o algoritmo empregado nas RNL e estimativa do desvio padrão dos parâmetros ajustados. Porém as planilhas do Origin[®] apresentam dificuldades em alguns recursos, como a atualização dinâmica da planilha e também é menos amigável na programação das equações dos equilíbrios, além de ser um *software* relativamente mais caro e menos difundido que o Excel[®].

A seguir, na figura 5.3.1, temos os gráficos dos ajustes para os dados de TP e TC realizados com o programa TPC-RNL. O titulante utilizado na análise foi o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), com concentração de $1,50 \text{ mmol L}^{-1}$. Os procedimentos e as condições de análises tanto para realizar as titulações quanto para efetuar os ajustes, foram os mesmo descritos na metodologia.

No trabalho de mestrado de Coelho, os ajustes para TP-RNL retornam as concentrações para ácidos fracos (Hfracos), utilizando um valor média para $\text{pK}'\text{s}$ pois o programa não distingue quando os mesmo são próximos, enquanto que os ajustes para TC-RNL não retornam a concentração para H^+ total, porém identificam os ácidos fracos (acético e fórmico) e a condutividade residual (espécies que não participam do equilíbrio ácido-base). Já os ajustes por TPC-RNL retornam além da concentração de H^+ , condutividade residual, ainda distingue os ácidos fracos.

Os resultados obtidos após os ajustes por RNL de ambos os programas estão descritos na tabela 5.3.1. Cabe ressaltar que os programas de TP-RNL e TC-RNL apresentam o desvio padrão de cada variável (como comentado acima), diferentemente dos obtidos pelo programa TPC-RNL.

Figura 5.3.1. Gráficos das curvas de TP (A) e TC (B) de uma amostra de água de chuva e seus respectivos ajustes por RNL.

As espécies comuns para os três programas, carbonatos (titulado e titulante) e íons amônio, tiveram bons resultados após os ajustes e mantiveram-se na mesma ordem de grandeza. Destaque para os carbonatos (titulante e titulado) que tiveram concentrações muito próximas, enquanto que o íon amônio ficou um pouco abaixo dos estimados por TP-RNL e TC-RNL, quando comparado com TPC-RNL.

Tabela 5.3.1. Análise de conjunto de dados de uma amostra de água de chuva, separadamente por TP-RNL e por TC-RNL, realizada por Lucia Coelho em sua dissertação de mestrado da (Coelho, 2005), e por TPC-RNL com o programa aqui desenvolvido.

	TP-RNL	TC-RNL	TPC-RNL
$\mu\text{mol L}^{-1}$			
H⁺ total	79,5 ($\pm 8,5$)	-	82,2
Hfraco	20,4 ($\pm 5,1$)	-	-
CH₃COO⁻	-	13,0 ($\pm 1,5$)	12,9
HCOO⁻	-	15,1 ($\pm 3,7$)	5,68
NH₄⁺	26,9 ($\pm 5,7$)	25,6 ($\pm 4,1$)	15,2
CO₃⁻² titulado	24,5 ($\pm 2,9$)	23,6 ($\pm 3,7$)	21,4
Eletról. Residual	-	77,2 ($\pm 6,2$)	14,5
CO₃⁻² titulante	70,6 ($\pm 3,0$)	90,2 ($\pm 7,0$)	75,4

A concentração retornada para os íons H⁺ tiveram resultados similares e apesar do programa TPC-RNL não indicar o desvio padrão, o valor obtidos está compreendido na faixa do desvio do TP-RNL. A maior diferença entre os programas foi o valor de concentração das espécies que não participam do equilíbrio ácido-base. Apesar de terem a mesma magnitude, o resultado foi 5,3 vezes menor.

Os valores para o ácido acético e fórmico também se mantiveram na mesma ordem de grandeza, sendo que, para o acético os valores foram muito próximos, enquanto que para o fórmico foi três vezes menos, quando comparados entre TPC-RNL e TC-RNL. O resultado retornado por TP-RNL expresso como o somatório dos ácidos fracos é equivalente aos obtidos por TPC-RNL e TC-RNL se levar em conta a soma dos mesmos ácidos.

5.4. Avaliação dos produtos obtidos pela oxidação acelerado do biodiesel

Foram analisadas duas amostras da água de coleta dos produtos de oxidação do biodiesel, uma com antioxidante (B-CAO) e outra sem antioxidante (B-SAO). As

titulações potencio-condutimétricas foram realizadas a 25 °C logo após a padronização do titulante, na qual se determinou não só a concentração do NaOH ($0,104 \text{ mol L}^{-1}$) mas também do CO_2 absorvido do ar e convertido em carbonato ($0,884 \text{ mmol L}^{-1}$).

Os dados experimentais de TP e TC foram transcritos no programa de TPC-RNL e os procedimentos descritos na metodologia para análise de dados de TP e TC por regressão não linear foram seguidos. Foram avaliados sete parâmetros, incluindo as concentrações dos ácidos acético e fórmico. A seguir temos nas figuras 5.4.1. (B-CAO) e 5.4.2 (B-SAO) as curvas de TP e TC para ambas as amostras, juntamente com os seus respectivos ajustes por RNL.

Figura 5.4.1. Gráfico das curvas de TP (A) e TC (B) da amostra de B-CAO, com as respectivas curvas obtidas após os ajustes por RNL.

Os resultados obtidos após os ajustes por RNL dos dados de TP e TC constam da tabela 5.4.1. Os ácidos orgânicos quantificados foram o fórmico e acético, sendo que, no ajuste, também foi necessário levar em conta a presença de íon amônio e ácido carbônico na amostra, além de valores para a condutividade residual.

Figura 5.4.2. Gráfico das curvas de TP (A) e TC (B) da amostra de B-SAO, com as respectivas curvas obtidas após os ajustes por RNL.

As amostras B-CAO e B-SAO também foram analisadas por eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato. Por esta técnica foi detectada presença de ácido propiônico (Figura 5.4.3), mas em concentração próxima do limite de detecção. Por TPC-RNL, não se alcança este limite na presença de concentrações bem maiores de outros ácidos fracos de pK relativamente próximo como os ácidos acético e fórmico.

Tabela 5.4.1. Resultados obtidos para amostras dos produtos de oxidação do biodiesel por RNL dos dados de TP e TC.

	B-CAO	B-SAO
pH inicial	3,440	3,550
Cond. inicial (mS cm ⁻¹)	0,187	0,134
	mmol L ⁻¹	
H ⁺ total		
Ácido Fórmico	1,445	0,876
Ácido Acético	0,105	0,167
Ácido Propiónico	ND	ND
Amônio	0,134	0,086
Ácido Carbônico	0,177	0,215
Cond. Residual	0,161*	0,142*

* Concentração de KCl correspondente à condutância residual determinada; ND = não detectado

Figura 5.4.3. Eletroferogramas das amostras do produto de oxidação do biodiesel com (B-CAO) e sem (B-SAO) antioxidante e um padrão multicomponente com as espécies em estudo. Resultados obtidos por Thiago Nogueira (Nogueira, T *et. al.*, 2009). Condições: tampão de corrida 20 mmol L⁻¹, MES/Histidina, 0,2 mmol L⁻¹ CTAB, potencial de separação de -25 kV, 70 cm de capilar (60 cm até o detector) e diâmetro de 75 µm. Padrões de formiato, acetato e propionato com concentração de 1,0, 0,1 e 0,05 mmol L⁻¹ respectivamente.

Como se pode verificar na tabela 5.4.2, para o ácido fórmico, espécie majoritária em ambas as amostras, a concordância nos resultados foi muito boa. Para ácido acético, a concordância (dentro de 10%) não é tão boa, mas ainda assim satisfatória, levando em conta a concentração menor do ácido acético frente ao fórmico e a proximidade dos valores de pK dos dois ácidos.

Tabela 5.4.2. Intercomparação da concentração de ácidos orgânicos de baixo peso molecular das amostras do produto de oxidação do biodiesel obtida por EC (resultados de Thiago Nogueira) e por TPC-RNL.

		EC	TPC-RNL	E.R. %
B-CAO	Ác. Fórmico	1,420	1,445	1,76
	Ác. Acético	0,096	0,105	9,37
	Ac. Propiônico	0,028	ND	
B-SAO	Ác. Fórmico	0,890	0,876	1,57
	Ác. Acético	0,152	0,167	9,87
	Ac. Propiônico	0,021	ND	

ND = abaixo do limite de detecção; E.R.% = diferença relativa dos resultados pelas duas técnicas, tomando a EC como referência.

Cabe ressaltar que o programa de TPC-RNL apresenta informações complementares às análises por EC. Além dos ácidos orgânicos, os ajustes retornaram estimativas das concentrações de H^+ total, ácido carbônico e amônia, bem como a condutividade residual.

A detecção do ácido carbônico não surpreende vez que se borbulhou ar atmosférico no biodiesel e no recipiente com água usado na coleta de amostra, durante o processo de oxidação, ocasionando solubilização de dióxido de carbono presente no ambiente.

A condutividade residual (espécies que não participam do equilíbrio ácido-base) deveria ser baixa, pois no método Rancimat, deveria haver só transferência de espécies

voláteis (como os ácidos orgânicos de baixo peso molecular) para a água de coleta que, por ser deionizada apresenta condutividade baixa (mas não nula devido à dissociação da água e, uma vez exposta ao ar, por absorção de CO_2). A condutividade residual, no entanto, excede a que decorre estes dois fatores, sendo explicada pela lenta vazão do eletrólito de suporte ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) do eletrodo de referência presente no eletrodo de vidro combinado, durante o tempo que a amostra levou para ser termostatizada. Os valores correspondem às estimativas prévias obtidas em experimento não apresentado nesta dissertação, no qual foi observada a variação da condutividade em função do tempo, quando o eletrodo de vidro combinado ficou submerso em água deionizada.

Se a determinação da condutividade residual da matriz fosse relevante, este inconveniente poderia ser contornado de duas formas: a) termostatizando a amostra previamente sem mergulhar os eletrodos, mantidos em recipiente termostatizado à parte até o momento do início da titulação e aplicando correção a partir deste ponto, com base na vazão conhecida de KCl ; b) utilizando eletrodo de vidro combinado com junção líquido/líquido menos permeável (que apresenta leituras menos estáveis em soluções extremamente diluídas).

Com relação à amônia obtida nas análises por TPC-RNL, por ser pouco provável que esta tenha sido liberada pelo biodiesel durante a oxidação, suspeita-se que tenha havido contaminação do ar aspirado do laboratório por NH_3 , já que não foi usado filtro na entrada de ar da bomba de aquário utilizado no experimento; outra hipótese seria a presença espécie desconhecida, adequadamente modelada utilizando o pK do amônia/íon amônio.

5.5. Força iônica calculada pelos programas de TCP-RNL e *PeakMaster*

Buscando mais alternativas para verificar o correto funcionamento do programa de TPC-RNL e se as concentrações retornadas após os ajustes por RNL correspondem a força iônica calculada, foram feitas comparações com os valores obtidos pelo programa *PeakMaster* (*PM*).

O *PM* é um programa gratuito, desenvolvido pelo *Group of electromigration separation processes* (grupo de processos de separação por eletromigração) do professor Bohuslav Gaš. Comumente usado na área de separação, mais especificamente para quem trabalha com eletroforese capilar, o programa realiza simulações para identificar a ordem de migração dos analitos, baseado nos parâmetros da EC. (site *Group of electromigration separation processes* <<http://web.natur.cuni.cz/~gas/>>).

As simulações utilizando o *PM* são realizadas indicando o(s) eletrólito(s) de corrida e sua(s) concentração(ões), os analitos, as dimensões do capilar e o tipo de resposta (condutimétrica ou detecção direta). O programa ainda permite calcular o pH, força iônica, condutividade e a capacidade tamponante do eletrólito de corrida.

A comparação dos valores de força iônica obtido por calculados após ajuste com o programa TPC-RNL e do primeiro ponto do pH e da condutividade (calculados), foram realizadas por meio de comparação com os dados obtidos pelos cálculos com o programa *PM*, em que os valores de concentração das espécies determinadas por TPC-RNL das amostras do produto de oxidação do biodiesel foram escritas no local reservado aos constituintes do eletrólito de corrida. Na tabela 5.5.1 estão os resultados obtidos para ambos os programas.

Tabela 5.5.1. Dados de pH, condutividade e força iônica, obtidos com o programa TPC-RNL e pela simulação com *PeakMaster* (PM), para as amostras do produto de oxidação do biodiesel (B-CAO) e (B-SAO), considerando os resultados da tabela 5.4.1.

	B-CAO		B-SAO	
	TPC-RNL	PM	TPC-RNL	PM
pH	3,411	3,453	3,565	3,568
Condutividade*	0,181	0,185	0,141	0,142
Força Iônica[#]	0,669	0,657	0,516	0,502

* Condutividade em mS cm^{-1} ; [#] Força Iônica em mmol L^{-1} .

Os resultados obtidos entre os dois programas apresentam valores muito próximos, comprovando que as fórmulas inseridas para os cálculos da força iônica em função das espécies determinadas responderam corretamente, além de indicar o bom funcionamento das equações para o cálculo de pH e condutividade.

5.6. Estimativa do desvio padrão para amostra de biodiesel

Dentre as avaliações utilizadas em estatística, o desvio padrão é a medida mais comum de dispersão que avalia o quanto determinado valor está disperso em relação a sua média. Existem alguns softwares, como por exemplo, o Origin[®] da Microcal utilizado na construção do programa de regressão não linear aplicado aos dados de titulação potenciométrica e condutimétrica para análise de águas de chuva, que indica o desvio padrão juntamente com as variáveis (concentração) em estudos (Coelho 2005, Coelho e Gutz 2006).

O programa de TPC-RNL, desenvolvido em Excel, não retorna valores de desvio padrão para as espécies após os ajustes. Essa tarefa exige a implementação de fórmulas para que, após a aplicação da RNL, sejam calculados os valores do desvio

padrão das variáveis. Porém optou-se por uma maneira mais trabalhosa, que utiliza os programas de simulação já desenvolvidos. Para essa tarefa, é preciso realizar uma série de simulações utilizando as mesmas características da análise em questão, como o mesmo número de pontos de adição de titulante e as concentrações do titulante e dos titulados, volume de amostra etc.

Para determinar o desvio padrão das amostras de biodiesel, foram realizadas 10 simulações, seguindo as informações citadas no parágrafo anterior e aplicando dispersão de 0,03, 0,005 e 2% aos dados de pH, volume e condutividade respectivamente, de forma a imitar as medições reais. Os dados de TP e TC das simulações foram transferidos para o programa de TPC-RNL e analisados. O desvio padrão foi calculado com os valores obtidos após os ajustes das 10 simulações. Como as concentrações das amostras de B-CAO e B-SAO não tiveram distinções em seus valores, as concentrações atribuídas nas simulações estão descritos na tabela a seguir, juntamente com os valores médio e o desvio padrão.

Tabela 5.6.1. Valores de concentração usados nas simulações de TP e TC e os resultados das médias e dos desvios padrão obtidos para as 10 simulações.

	HCOOH	H ₃ CCOOH	NH ₃	H ₂ CO ₃	C.R.*	H ⁺
	mmol L ⁻¹					
Concentração	1,400	0,145	0,130	0,175	0,155	2,030
Média	1,500	0,152	0,127	0,155	0,188	2,000
Desvio Padrão (±)	0,090	0,013	0,026	0,026	0,020	0,040

*C.R. = Valores de concentração de condutividade residual.

Com bases nos desvios padrões do ácido fórmico e acético e comparando os resultados obtidos por eletroforese capilar, tomados como valores referenciais, as concentrações retornadas após os ajustes por RNL estão dentro da faixa coberta pelo desvio padrão, indicando conformidade entre os resultados obtidos por ambas as técnicas.

Capítulo VI – Conclusões

6.1. Conclusões

Foi possível elaborar programa abrangente, capaz de simular curvas de titulação condutimétrica e de efetuar a análise simultânea para dados de TP e TC por regressão não linear (TPC-RNL), tomando o programa CurTiPot como ponto de partida.

O programa de simulação de curvas de TC possibilita trabalhar com misturas complexas de ácidos e bases levando em conta o grau de dissociação de todas as espécies presentes, além de eletrólitos fortes adicionais. O programa possibilita ainda a aplicação de dispersão controlada aos dados de volume e de condutância. Isso pode ser utilizado para avaliar a precisão dos parâmetros ajustados por regressão pelo programa de TPC-RNL.

O programa principal de análise simultânea, TPC-RNL, permite variar a ponderação dos dados condutimétricos frente aos potenciométricos de forma a compatibilizar a precisão observada nos dois conjuntos de dados. A sobreposição das curvas calculadas com os parâmetros ajustados por RNL aos dados (experimentais ou simulados) facilita a inspeção visual da qualidade do ajuste, resíduos e dispersão. O recurso de atribuir maior ou menor peso às medidas potenciométricas na região das inflexões, aliada ao peso dos dados condutimétricos assegura melhor precisão nas concentrações determinadas mesmo quando a calibração do eletrodo de vidro não foi perfeita, ou os pKas não são exatos.

O atrelamento proposto da correção das condutividades iônicas, via versão adaptada da equação de Onsager, ao ajuste iterativo da força iônica em combinação com a estimativa de coeficientes de atividade pela equação de Davies representa outro avanço significativo na qualidade do ajuste da RNL a dados reais.

O programa complexo de TPC-RNL foi testado com curvas de TP e TC simuladas e posteriormente empregado nas avaliações de amostras reais como a água de coleta dos produtos de oxidação acelerado do biodiesel e de água de chuva, evidenciando o correto funcionamento.

Os resultados das análises por TPC-RNL da água de coleta dos produtos de oxidação do biodiesel foram comparados com os obtidos por eletroforese capilar e mostraram concordância para os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, acético e fórmico. O método proposto ainda permitiu a quantificação da acidez total da amostra, além de íon amônio, carbonato e de eletrólitos inertes. Trata-se de um exemplo difícil, fora do alcance da TP ou da TC convencional, devido às baixas concentrações envolvidas.

A TPC-RNL não só estende a faixa de aplicabilidade das titulações potenciométricas convencionais quanto à faixa de concentração e número de espécies, como permite estimar a presença de eletrólitos não envolvidos em equilíbrios ácido-base. Até o momento, demonstrou-se a determinação de até seis parâmetros por TPC-RNL de um mesmo conjunto de dados. Por basear-se em medições por duas técnicas independentes, a obtenção de ajuste satisfatório para ambos os conjuntos de dados por TPC-RNL reforça a validade dos resultados.

Referências Bibliográficas

1. Abate, G., Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2001, **12 (1)**, 109.
2. Aleixo, L. M., Godinho, O. E. S., Costa, W. F.; *Analytica Chimica Acta*, 1992, **257**, 35.
3. Anfalt, T., Jagner, D.; *Analytica Chimica Acta*, 1971, **57**, 165.
4. Arena, G., Rizzarelli, E., Sammartano, S., Rigano, C.; *Talanta*, 1979, **26**, 1.
5. Bos, M.; *Analytica Chimica Acta*, 1977, **90**, 61.
6. Coelho, L. H. G., Gutz, I. G. R.; *Talanta*, 2006, **69**, 204.
7. Coelho, L. H. G.: "Aperfeiçoamento de métodos para a determinação de componentes ácidos e básicos em amostras de água de chuva", IQ-USP – 2005.
8. Conway, B. E.; *Electrochemical Data*, 1952, Elsevier, Netherlands.
9. deMan, J. M., Tie, F., deMan, L.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1987, **674 (7)**, 993.
10. El-Sonbati, A. Z., El-Bindary, A. A., Ahmed, R. M.; *Journal of Solution Chemistry*, 2003, **32 (7)**, 617.
11. Gran, G.; *Acta Chemica Scandinavica*, 1950, **4**, 559.
12. Gran, G.; *Analyst*, 1952, **77**, 661.
13. Gran, G.; *Analytica Chimica Acta*, 1988, **206**, 111.
14. Haddad, P. R., Jackson, P. E., Shaw, m. J.; *J. Chromatogr. A.*, 2003, **1000**, 725.
15. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, LTC, 6º Ed., 2005.
16. Hidalgo, P.; Nogueira, T.; do Lago, C.L.; Shui, W.; Studies on Oxidative Degradation of Biodiesel and identification of byproducts using Capillary Electrophoresis Technique. In: **World Congress on Oils and Fats & 28th ISF Congress**, 2009, Sydney Australia.
17. Lide D. R. (Editor Chefe), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, 2006-2007.
18. Liler, M., *J. Chem. Soc.*, 1965, 4300.
19. Liler, M., *J. Chem. Soc.*, 1966, 205.
20. Lima, E. C., Masini, J. C.; *Química Nova*, 1999, **22(5)**, 679.

21. Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., Cruz, R. S.; *Química Nova*, 2009, **32(6)**, 1596.
22. Maccà, C., Merkoci, A.; *Talanta*, 1994, **41 (12)**, 2033.
23. Masini, J. C., Abate, G., Lima, E. C., Hahn, L. C., Nakamura, M. S., Lichtig, J., Nagatomy, H. R.; *Analytica Chimica Acta*, 1998, **364**, 223.
24. Masini, J. C., Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; *J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 104.
25. Masini, J. C.; *Talanta*, 1994, **41 (8)**, 1383.
26. Mazucheli, J., Achcar, J. A.; *Acta Scientiarum*, 2002, **24 (6)**, 1770.
27. McCullough, J. G., Meites, L.; *Analytical Chemistry*, 1975, **47 (7)**, 1081.
28. Meites, L.; *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Jan. 1979, 1.
29. Meloun, M., Bordovska, S., Galla, L.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2007, **45**, 552.
30. Meloun, M., Bordovska, S., Syrový, T., Vrána, A.; *Analytica Chimica Acta*, 2006, **580**, 107.
31. Meloun, M., Pluharova, M.; *Analytica Chimica Acta*, 2000, **416**, 55.
32. Militky, J., Meloun, M.; *Talanta*, 1993, **40 (2)**, 269.
33. Monyem, A., Van Gerpen, J. H.; *Biomass and Bioenergy*, 2001, **20**, 217.
34. Murtlow, A., Meites, L.; *Analytica Chimica Acta*, 1977, **92**, 285.
35. Neves, E. A., Benedetti E., Souza, D. C., Javaroni, R.; *J. Coord. Chem.*, 2003, **56 (7)**, 623.
36. Nogueira, T.; do Lago, C.L.; Gurgel, C.; da Silva, G.V.; Hidalgo, P.; Estudos Dos Compostos Formados Pela Degradação Do Biodiesel Usando Técnica De Eletroforese Capilar Com Detecção Condutométrica Sem Contato (CE-C4D). In: **3 CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL**, 2009, Brasília - DF.
37. Ophardt, C. E.; *J. Chem. of Education*, 1985, **62 (3)**, 257.
38. Ortiz-Fernandez , M. C., Herrero-Gutiérrez, A.; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995, **27**, 231.
39. Prasad, S., Gonçalves, S. B; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, **11 (2)**, 199.

40. Prasad, S., Leite, V. D., Santana, R. A. C., Moura, E. S., Neto, A. F. A., Souza, A. G.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15 (3)**, 427.
41. Prasad, S., Santana, R. A. C., Campos, A. R. N., Leite, V. D.; *Ecl. Quím.*, 2007, **32 (1)**, 71.
42. Ridder, C., *Analytica Chimica Acta*, 1989, **217**, 303.
43. Riggle J., von Wandruska, R.; *Talanta*, 2002, **57**, 519.
44. Riggle J., von Wandruska, R.; *Talanta*, 2004, **62**, 103.
45. Rudan-Tasic, D., Klofutar, C.; *Analusis*, 1998, **26**, 26.
46. site Group of electromigration separation processes. Disponível em: <<http://web.natur.cuni.cz/~gas/>>. Acessado em: 22 jul. 2009.
47. site Gutz. Disponível em: <<http://www2.iq.usp.br/docente/gutzi/>>. Acessado em: 15 mar. 2007.
48. Suarez, P. A., Meneghetti, S. M. P.; *Química Nova*, 2007, **30(8)**, 2068.
49. Szabadváry, F., Chalmers, R. A.; *Talanta*, 1983, **30 (12)**, 997.
50. Terra, J., Rossi, A. V.; *Química Nova*, 2005, **28 (1)**, 166.
51. Vasjari, M., Merçoki, A., Alegret, S.; *Analytica Chimica Acta*, 2000, **405**, 173.
52. Von Zaten, A. P., van de Ende, A.; *Clinical Chemistry*, 1980, **26 (13)**, 1895.
53. Weissberger, A., Rossiter, B. W.; *Physical Methods of Chemistry, Part II-A*, 1971; John Wiley & Sons Inc.

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Marcos Alves dos Santos

Local: São Paulo - SP

data de nascimento: 03 de abril de 1981

EDUCAÇÃO

Escola Estadual Rui Bloem, São Paulo – SP

Ensino Médio

Período: fev. 1996 – dez. 1998

Universidade Presbiteriana Mackenzie – Faculdade de Ciências Biológicas, Exatas e Experimentais, São Paulo – SP, 2005

Graduação em Bacharel e Licenciatura em Química

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, Agência CNPq, de Agosto de 2006 à Julho de 2008

Contratado como Especialista em cromatografia de íons pela empresa Metrohm – Pensalab desde Janeiro de 2010.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

- ✓ Gonçalves, C.; Santos, M. A.; Fornaro, A.; Pedrotti, J. J.; Hydrogen Peroxide in the Rainwater of São Paulo Megacity – Measurements and Controlling Factors. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 21, p. 331-339, 2010.
- ✓ Oyama, B. S.; Santos, M. A.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A. Variabilidade sazonal de SO₂ (fase gasosa) e SO₄²⁻ (fase aquosa) na atmosfera da cidade de São Paulo no período entre 2001 e 2006. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Resumos da 31ª RASBQ, 2008.
- ✓ Santos, M. A.; Gutz. G. R. Uso de regressão não linear (RNL) multiparamétrica para análise simultânea de dados de titulações conduto-potenciométricas. In: 31ª

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Resumos da 31ª RASBQ, 2008

- ✓ Santos, M. A.; Illanes, C. A. F.; Fornaro, A.; Pedrotti, J. J.; Acid Rain in the central region of São Paulo city- Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 7, p. 85-92, 2007.
- ✓ Santos, M. A.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A.; Evaluation of hydrogen peroxide in rainwater in downtown São Paulo: In: Morrison, Gregory M.; Rauch, Sébastien (Eds.). (Org.) Highway and Urban Environment, Proceedings of the 8th highway and Urban Environment Symposium – Series: Alliance of Global Sustainability Brookseries, 1ed. New York: Springer, 2007, v. 12.
- ✓ Santos, M. A.; Illanes, C. A. F.; Fornaro, A.; Pedrotti, J. J.; Acid rain in downtown São Paulo city, Brazil. In: Brimblecombe, P.; Hara, H.; Houle D.; Novak, M.; (Org.). Acid Rain – Deposition to Recovery. 1ª Ed. Dordrecht: Springer, 2007, p. 85 – 92.
- ✓ Santos, M. A.; Galichio, W.; Pedrotti, Jairo José; Fornaro, Adalgiza. Relações entre O₃ troposférico e H₂O₂ em águas de chuva na cidade de São Paulo: estudo de caso. In: 30a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. Resumos da 30a. RASBQ, 2007.
- ✓ Galichio, W.; Santos, M. A.; Pedrotti, Jairo José; Fornaro, Adalgiza. Oxidantes na atmosfera de São Paulo ozônio na fase gasosa e peróxido de hidrogênio em águas de chuva. In: XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2006, Florianópolis. Anais XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2006.