

Uso de regressão não linear (RNL) multiparamétrica para análise simultânea de dados de titulações conduto-potenciométricas

Marcos A. dos Santos (PG)^{1*}, Ivano G. R. Gutz (PQ)¹.

1- Depto. Química Fundamental, IQ/USP, Avenida Prof. Lineu Prestes, 748, B12S. 05508-000, São Paulo, SP.

*marcos@iq.usp.br

Palavras Chave: quimiometria, TP-TC-RNL, CurTiPot, águas de chuva.

Introdução

A disseminação de computadores nos laboratórios facilitou a aplicação rotineira de recursos quimiométricos nos laboratórios analíticos. Focaliza-se aqui o uso de regressões não linear (RNL) multiparamétrica no tratamento de curvas de titulação.

Existem vários programas para tratamento de curvas de titulação, assim como o CurTiPot, programa desenvolvido em Excel por Gutz, possibilita o tratamento das curvas de TP aplicando o método de RNL multiparamétrica e obter informações mais completas, inclusive de curvas desfavoráveis como aquelas obtidas nas águas de chuva. O programa permite diferenciar o somatório dos ácidos fortes do somatório dos ácidos fracos e em alguns casos, se necessário, a determinação dos pK's.

Outra técnica de titulação menos explorada é a condutométrica (TC), geralmente aplicada como técnica complementar às TP em estudos de caracterização e determinação de grupos ácidos e básicos em ácidos polifuncionais¹. Em estudos mais recentes, Coelho demonstrou a aplicação das RNL multiparamétricas no tratamento das curvas de TC para amostras de águas de chuva, apresentando resultados superiores aos da TP-RNL, permitindo diferenciar e quantificar os ácidos carboxílicos fracos, acético e fórmico².

Partindo da possibilidade da aplicação da RNL às curvas de TC e da ampla difusão do CurTiPot, o objetivo desse trabalho foi implementar a análise simultânea das TP-TC por RNL multiparamétrica.

Resultados e Discussão

Para que fosse possível realizar as RNL, foi desenvolvido, assim como o já existente para TP, um simulador de curvas de TC para obter os dados de condutividade. Neste simulador é possível trabalhar com várias espécies tituláveis, estabelecer o volume de amostra e o volume de adição bem como o número de adições. Também é possível simular grau variável de dispersão das medidas de pH condutividade e volume de titulante adicionado, buscando melhor representar as medidas reais.

Os dados de pH, condutividade e volume adicionado de titulante são transferidos para a planilha onde são realizados os ajustes multiparamétricos, por RNL, das concentrações (ou 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

pKs) dos constituintes usando equações gerais para os múltiplos equilíbrios ácido-base, minimizando-se os quadrados dos desvios de ambas as variáveis medidas "experimentalmente", o pH e a condutância, com possível ponderação dos dados.

Os resultados obtidos para várias simulações com diversas espécies e concentrações demonstram a potencialidade da TP-TC-RNL na determinação de baixas concentrações de ácidos em amostras desfavoráveis, como as amostras de água de chuva.

A figura 1 exemplifica uma simulação das curvas de TP e TC, com 5 espécies tituláveis mais a contribuição das espécies que não fazem parte do equilíbrio ácido-base, com suas respectivas RNL multiparamétricas.

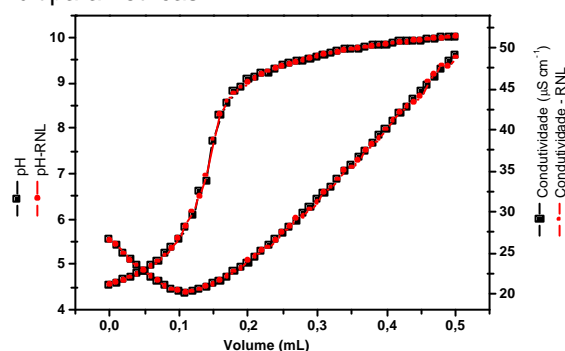


Figura 1. Dados simulados e curva ajustada por RNL para titulação conduto-potenciométrica de solução diluída com 5 espécies protonáveis.

Conclusões

O programa proposto de tratamento simultâneo de dados de titulações potencio-condutométricas, mostrou-se viável e atraente para dados simulados de análises de baixas concentrações ou misturas complexas, proporcionando informações mais completas da amostra. Em vista do sucesso anterior para amostras reais do procedimento em duas etapas, a análise regressiva simultânea se mostra promissora e mais rápida.

Agradecimentos

Ao CNPq por bolsas concedidas.

¹Masini, J. C.; Abate G.; Lima E. C.; Hahn L. C.; Nakamura M. S.; Lichtig J.; Nagatomy H. R., Anal. Chim. Acta **1998**, 364, 223.

²Coelho, L.H.G.; Gutz, I. G. R., **2006**, 69, 204.