

ACIDEZ AMBIENTAL

MARIA FILOMENA CAMÕES*

O modelo sócio-económico que se tem vindo a desenvolver desde a segunda metade do Século XX, com a propagação de aglomerados urbanos, culturas intensivas de animais e vegetais, zonas industriais e tráfego automóvel intenso, tem resultado num acréscimo de problemas ambientais que originam o aparecimento de novas substâncias onde antes não existiam, ou de mais elevados níveis químicos de diversas substâncias que já ocorriam em menor quantidade e concentração.

A poluição, alteração dos valores normais dos parâmetros de qualidade ambiental, é uma problemática sobretudo das zonas de interface, Litosfera-Atmosfera-Hidrosfera-Biosfera, onde os poluentes, substâncias mais ou menos reactivas, entram directamente e circulam enquanto são processados e/ou removidos dos sistemas em que se encontram.

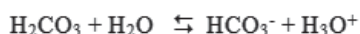
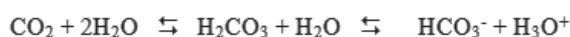
Os poluentes que entram na Troposfera (zona da Atmosfera mais próxima da superfície da Terra, até cerca de 7 a 17 km de altitude), na forma de gases ou de matéria particulada (aerossóis sólidos ou líquidos), são transportados pelos movimentos das massas de ar, transformando problemas locais em regionais e finalmente em globais. Efeito de estufa, nevoeiro fotoquímico (*smog*) e chuvas ácidas são exemplos de fenómenos preocupantes, alvo de estudo e debate, a fim de que, através do seu controlo, e do das actividades antropogénicas que em grande escala estão na sua génese, se caminhe para níveis de baixo risco das substâncias que lhes dão origem. Para todos eles contribuem o dióxido de carbono, CO_2 , e compostos de enxofre, designadamente óxido de enxofre, SO_2 , de origem natural ou antropogénica, proveniente de fontes naturais (ex: vulcões e fontes termais) e da queima de combustíveis fósseis (carvão

mineral e derivados do petróleo), bem como o ozono, O_3 , e óxidos de azoto, NO_x , formados a partir do oxigénio, O_2 , e do azoto, N_2 , atmosféricos. Adicionalmente, medições em áreas urbanas evidenciam abundância de compostos orgânicos voláteis (VOC), hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, enquanto ambientes marinhos, costeiros, ou continentais podem contribuir com expressiva libertação de compostos orgânicos de origem biogénica (ex: sulfureto de dimetilo, DMS, que dá origem ao ião sulfato). As áreas rurais e florestais apresentam maioritariamente derivados terpénicos característicos da vegetação; vários ácidos resínicos são directamente emitidos pelas coníferas, entre as quais o pinheiro típico da floresta portuguesa.

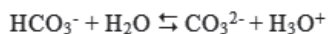
iões metálicos (ex: Fe^{3+}), mais fortes que o ácido carbónico. Define-se acidez como a capacidade de neutralizar o ião hidróxido, OH^- .

Os iões H_3O^+ (ou por simplicidade de escrita H^+) livres, presentes em solução aquosa, definem a chamada **acidez livre** do sistema, que é avaliada pelo valor medido de $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Um valor de $\text{pH}=5,6$ corresponde a uma acidez livre ($[\text{H}_3\text{O}^+]$) de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

No entanto ácidos fracos, como é o caso de ácido carbónico, não estão completamente ionizados. A sua ionização completa consegue-se pela adição de base forte, que desloca o equilíbrio de ionização no sentido da sua maior extensão(**):



$$K_{a1}(298\text{K}) = 2 \times 10^{-4}$$



$$K_{a2}(298\text{K}) = 4,69 \times 10^{-11}$$

A água das chuvas, atravessando a atmosfera, apresenta carácter ligeiramente ácido conferido pela concentração normal de CO_2 (cerca de 35 ppm), dando origem a ácido carbónico (H_2CO_3), que só por si baixa o pH da água da chuva, de aproximadamente 7, característico da substância água, H_2O , para cerca de 5.

De uma forma mais ampla e em termos genéricos, a acidez de uma água, consoante o seu percurso e localização no ciclo hidrológico, corresponde à presença não só de CO_2 dissolvido, mas também de ácidos minerais mais ou menos fortes, de sais hidrolisáveis, de proteínas, de ácidos gordos, ou de

Na Figura 1 representa-se uma curva de titulação de uma solução de ácido carbónico $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, com hidróxido de sódio, $\text{NaOH} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo o ácido carbónico um ácido diprótico fraco, o primeiro ponto de equivalência ocorre a $\text{pH} \approx 8$ e o segundo ponto de equivalência não é detectável, pois ocorreria a um $\text{pH} > 10$, próximo do da solução titulante de NaOH .

Pelo facto de pH ser definido como uma função logarítmica, uma solução de $\text{pH}=4$ é dez vezes mais ácida que uma de $\text{pH}=5$, uma de $\text{pH}=3$ é dez vezes mais ácida que uma de $\text{pH}=4$ e assim sucessivamente.

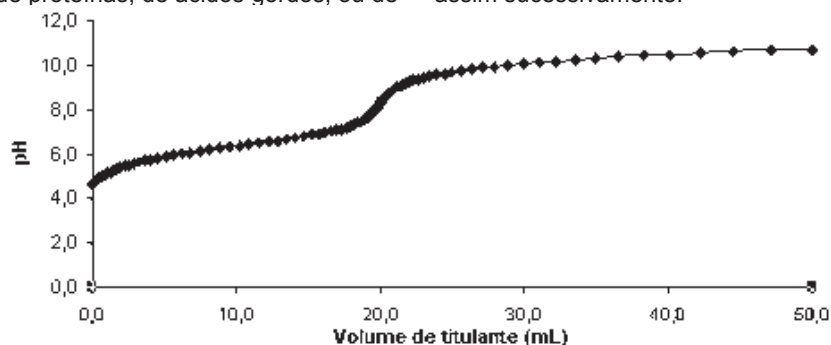


Figura 1 Curva de titulação de 100 mL de ácido carbónico $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ com $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH

** A maior parte de CO_2 dissolvido em água encontra-se livre e hidratado, sendo apenas uma pequena percentagem que existe na forma de H_2CO_3 .

* fcamoes@fc.ul.pt

Ao executar uma titulação ácido-base pode-se contabilizar a totalidade dos hidrogeniões tituláveis, definindo a **acidez total**, sempre igual (caso de presença exclusiva de ácidos fortes) ou superior (caso de presença de espécies de fraca acidez sozinhas ou na presença simultânea de ácidos fortes) à acidez livre. A diferença entre ambas, que só existe no último caso, é designada por **acidez potencial ou residual**.

Outros gases e aerossóis atmosféricos, depositando-se por via seca em superfícies várias, como seja o caso de folhas e troncos de árvores, ou por via húmida quando arrastados pela precipitação da água, são responsáveis pelo problema da acidificação da água das chuvas (chuvas ácidas) e de águas de superfície, a valores de pH inferiores, para os quais também contribuem os ácidos presentes no meio biológico atravessado, ou seja as plantas, por exemplo pinheiros.

Óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3 , tendo SO_2 uma solubilidade em água superior à do CO_2) e óxidos de azoto, em contacto com a água transformam-se em ácidos sulfúrico, H_2SO_4 , e nítrico, HNO_3 , ácidos minerais fortes, cuja acidez livre é igual à sua acidez total, por estarem totalmente ionizados; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,3 \leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; outras fontes poderão também ocasionar poluição por outros ácidos minerais fortes como seja o ácido clorídrico, HCl , de comportamento análogo.

Uma chuva ácida, pelo facto de ter normalmente uma mistura de ácidos minerais fortes, de CO_2 e de ácidos orgânicos fracos, apresenta acidez livre, acidez total e acidez potencial distintas, Figura 2.

Nos casos apresentados nas Figuras 2a), b), c) e d) todas as soluções apresentam igual acidez livre que é só fruto da expressão dos hidrogeniões dos ácidos fortes. O valor de pH inicial é o mesmo para todas, pois que a presença de ácidos fortes, totalmente ionizados, reprime a ionização dos ácidos fracos; que, assim, não se manifestam, logo não contribuindo com hidrogeniões livres. Por sua vez a titulação vai revelando as presenças de outros ácidos mais fracos a dife-

rentes volumes de titulante adicionado. Para atingir o ponto de equivalência a $\text{pH} \approx 7$ gastar-se-ia no caso representado pela Figura 2a), cerca de 10 mL de base titulante, enquanto que na situação descrita pela Figura 2b) ocorreria um ponto de equivalência a 30 mL e $\text{pH} \approx 8$, em 2c) seriam detectados dois pontos de equivalência, um a 10 e outro a 30 mL e $\text{pH} \approx 4,5$ e $\text{pH} \approx 8$ respectivamente, e em 2d) não seria detectado mais que um ponto de equivalência a 50 mL e $\text{pH} \approx 8,5$. Nos casos das misturas ácidas apresentadas ou outras de comportamento equivalente, uma titulação a $\text{pH} = 7$ não quantifica $\text{CO}_2(\text{aq})$ nem outros ácidos fracos que eventualmente existam em solução (ex: ácido acético, CH_3COOH , $K_a(298\text{K}) = 1,8 \times 10^{-5}$).

curva de titulação efectua-se de forma prática, sensível e com elevado rigor, com detecção potenciométrica, num vulgar aparelho de pH que funciona com base na variação dos valores de potencial de um eléctrodo sensível a iões hidrogénio, geralmente o eléctrodo de vidro, medidos em relação a um eléctrodo de referência de potencial constante, geralmente um eléctrodo de calomelanos, ou um eléctrodo de prata/cloreto de prata, em função da acidez da solução em que estão mergulhados (os dois eléctrodos são vulgarmente obtidos comercialmente numa montagem comum, constituindo o chamado eléctrodo combinado de vidro, também conhecido como “eléctrodo de pH”).

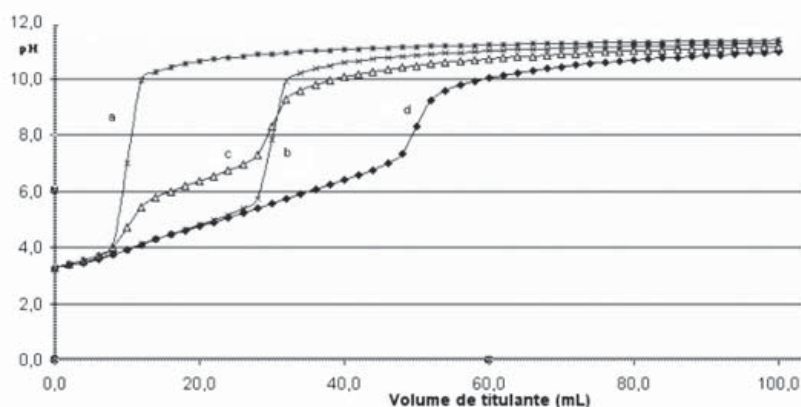


Figura 2 Curvas de titulação (de 100 mL com $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$) de: a) $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$; b) $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{CO}_3$; c) $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HAC}$; d) $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HAC} + 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{CO}_3$ (HAC: Abreviatura para ácido acético, exemplo típico de ácido orgânico seleccionado).

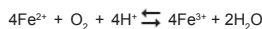
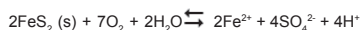
Para detectar o ponto de equivalência de uma curva de titulação, pelo processo colorimétrico, a regra é escolher um indicador cuja zona de viragem coincida o mais possível com a zona de variação brusca do operador p, (pH no caso ácido-base). Para detectar os pontos de equivalência das curvas apresentadas, pelo método colorimétrico, terão que à partida ser escolhidos indicadores diferentes consoante a zona de pH a pesquisar; caso contrário ver-se-á eventualmente a mudança de cor do indicador sem que a isso tenha correspondência qualquer ponto de equivalência e inflexão da curva de titulação. Para detectar a acidez livre, a $\text{pH} \approx 4,5$, é recomendado o indicador alaranjado de metilo e para a acidez total, $\text{pH} \geq 7$, a fenolftaleína.

A construção ponto a ponto de uma

A acção das chuvas ácidas, com efeitos perniciosos sobre a crosta terrestre, designadamente no metabolismo das plantas e animais, pode levar também ao aumento da acidez de águas de superfície e de profundidade, com efeitos de lixiviação de solos, retirando-lhes propriedades de adequação à agricultura e mobilizando aniões (ex: sulfato) e catiões metálicos de reconhecida toxicidade. A acidez de solos resultante de ácidos húmicos e de matéria orgânica em putrefacção pode ser fortemente agravada pela acção das chuvas ácidas.

As águas de profundidade mais ácidas conhecidas têm valores de pH negativos ($\text{pH} = -3,6$), são da zona da Montanha de Ferro, no Canadá, e resultam dos produtos de oxidação de pirites (sulfureto de ferro, FeS_2) também

existentes na chamada Faixa Piritosa Ibérica, com particular expressão em Portugal na zona de Aljustrel (ex: minas do Lousal):



A acidificação de cursos de água e de águas marinhas costeiras também se tem agudizado pela pressão das actividades humanas nas bacias hidrográficas, não só em termos de efluentes urbanos (tipicamente orgânicos), como industriais (ex: instalações de tratamento de peças metálicas com utilização de banhos ácidos e remoção de iões metálicos), sendo também uma consequência indirecta

dos processos de eutrofização que resultam na morte das formas de vida aquática. Desta forma, grandes massas de água, tais como os oceanos, que funcionavam como sumidouros de dióxido de carbono atmosférico minimizando o seu contributo para o efeito de estufa, surgem agora, em algumas situações, ao invés, como fornecedores de CO_2 para a Atmosfera. A crescente acidez das águas, provocando efeitos secundários como seja o da mobilização dos metais dos solos, contribui duplamente para agravar situações de toxicidade.

Medições discretas de pH e medidas ao longo de titulações são de extrema relevância para controlo da qualidade dos sistemas ambientais, pois fornecem indicação não só sobre os diferentes tipos de acidez, mas tam-

bém sobre outros tipos de poluição por espécies químicas cuja concentração é função dos equilíbrios comuns em que estejam envolvidos, e que recomendem a tomada de medidas preventivas e correctivas.

REFERÊNCIAS

- [1] Maria Filomena Camões, "Porque ardem as florestas", *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **102** (2006) 55-56.
- [2] Célia Alves, "Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica", *Quim. Nova* **28-5** (2005) 859-870.
- [3] http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Cur-tipot_html

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

MUDANÇAS DE COR PARTICULARES

Yadong Yin e colegas da Universidade da Califórnia, em Riverside, verificaram que um simples magneto pode ser usado para alterar a cor de nanopartículas de óxido de ferro em suspensão aquosa. Esta descoberta pode conduzir ao desenvolvimento de um novo tipo de displays electrónicos de baixa potência. Tem igualmente o potencial de ser explorada em aplicações como papel electrónico reutilizável e tintas electrónicas (*e-ink*). Yin explica que a chave do sucesso foi o processo particular de síntese química que possibilitou a construção de uma estrutura adequada para as nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético (Fe_3O_4), de modo a que estas formassem cristais tridimensionais ordenados, suspensos em água e contidos num campo magnético.

A equipa observou que uma alteração na intensidade do campo magnético aplicado à suspensão coloidal, provocava uma mudança da cor da solução

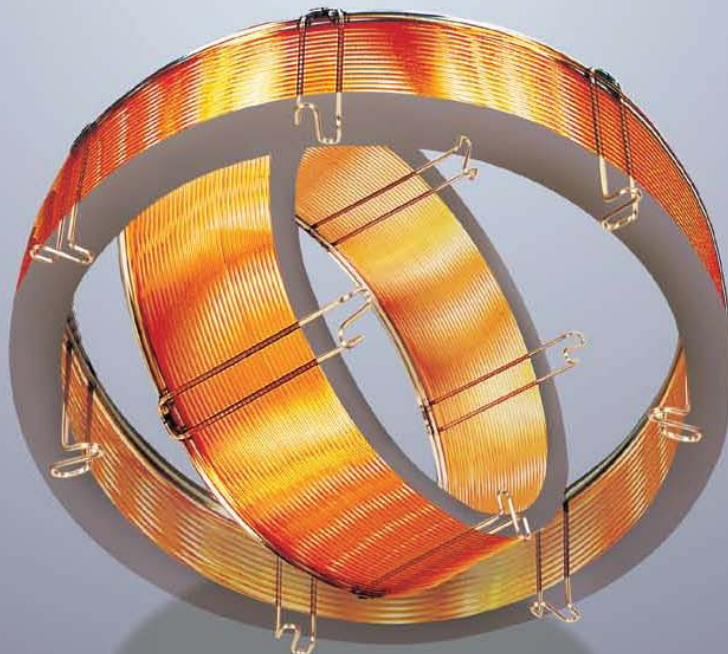
de óxido de ferro. Assim, o campo magnético perturbava o arranjo das partículas esféricas de óxido de ferro na solução, modificando a forma como a luz passava através da solução.

As nanopartículas de óxido de ferro são superparamagnéticas, ou seja, apenas exibem um comportamento magnético na presença de um campo magnético exterior. Por outro lado, os materiais ferromagnéticos geram o seu próprio campo magnético. Neste caso, o campo magnético aplicado magnetiza as nanopartículas, que ajustam os espaçamentos entre elas. A modificação destes espaços inter-particulares altera, por sua vez, o comprimento de onda e, consequentemente, a cor da luz que é reflectida pela suspensão aquosa.

Yin explica que "Estes cristais, designados por cristais fotónicos, exibem cores vivas, por reflectirem a luz. O nosso trabalho foi o primeiro desenvolvimento de um cristal fotónico que é completamente ajustável em toda a gama visível do espectro electroma-

gnético, da luz violeta à luz vermelha". Os cristais fotónicos têm sido alvo de bastante atenção por parte dos investigadores devido à sua capacidade de controlar um fluxo de fotões de maneira análoga ao controlo do fluxo de electrões observada em materiais semicondutores. No entanto, Yin salienta que "Outros cristais fotónicos apresentados apenas reflectem luz num comprimento de onda fixo. Por outro lado, os cristais agora desenvolvidos demonstram uma resposta óptica rápida, alargada e completamente reversível, a um campo magnético exterior". Estes novos materiais fotónicos podem contribuir para o design de novos sistemas microelectromecânicos e unidades de *display*. Podem também ser aplicáveis em áreas como: telecomunicações (fibras ópticas), sensores ou lasers. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **67**, 2007).

Paulo Brito



Innovation Comes In Many Forms

Zebron - Revolutionizing the Field of Gas Chromatography



Zebron™ ZB-WAXPLUS: Ideal for **polar compounds**. 100 % aqueous stable.

Zebron MultiResidue™: Perfect for **pesticide analysis**. For US EPA 8081A, baseline resolution is achieved in just 10 minutes!

Zebron ZB-1HT Inferno™ and ZB-5HT Inferno: The world's highest temperature non-metal GC columns. Provides true boiling point separation for **hydrocarbon distillation** methods.

Zebron has been revolutionizing the field of gas chromatography with its commitment to producing innovative, high quality columns that meet the needs of today's gas chromatographers. Our scientists have developed key technologies, such as Engineered Self Cross-linking™ (ESC) and Arylene Matrix Technology™ (AMT), to create GC columns that provide high temperature stability, improved lifetime, low bleed, and low activity. Each and every column is individually QC tested to ensure that they have excellent batch-to-batch reproducibility so you will have reliable and reproducible results, every time. **For a column that best meet your needs, please contact your local Phenomenex Technical Specialist.**

Zebron, ZB-1HT Inferno, ZB-5HT Inferno, Engineered Self Cross-linking, Arylene Matrix Technology, and MultiResidue are trademarks of Phenomenex, Inc. © 2007 Phenomenex, Inc. All rights reserved.



www.phenomenex.com

Phenomenex products are available worldwide. For the distributor in your country, contact Phenomenex USA, International Department by telephone, fax or e-mail: international@phenomenex.com.

phenomenex®
...breaking with tradition™

5171.L

Australia
tel.: 02-9428-6444
email: info@phenomenex.com.au

Austria
01-319-1301
anfrage@phenomenex.com

Canada
(800) 543-3681
info@phenomenex.com

Denmark
4824 8048
dkinfo@phenomenex.com

France
01 30 09 21 10
franceinfo@phenomenex.com

Germany
06021-58830-0
anfrage@phenomenex.com

Italy
051 736176
italianfo@phenomenex.com

Ireland
01 247 5405
ereinfo@phenomenex.com

New Zealand
09-4780951
info@phenomenex.co.nz

Puerto Rico
(800) 541-HPLC
info@phenomenex.com

United Kingdom
01625-501367
ukinfo@phenomenex.com

USA
(310) 212-0555
info@phenomenex.com