

NOTA

PROGRAMA DE AJUSTE MULTIPARAMÉTRICO DE CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS⁽¹⁾

Clausius Duque Gonçalves Reis⁽²⁾, Rita A. Dutra Fonseca⁽³⁾, Efraim Lázaro Reis⁽⁴⁾, César Reis⁽⁴⁾, Carla Regina Guimarães Brighenti⁽⁵⁾ & Alexandro Antônio Matias⁽⁶⁾

RESUMO

Tendo em vista a dificuldade de determinação dos pontos de inflexão na curva de titulação potenciométrica de ácidos húmicos, por metodologias tradicionais, foi desenvolvido um programa na linguagem Delphi para ajuste multiparamétrico de dados de titulação potenciométrica. Para isso um processo iterativo para estimar as raízes de um polinômio, com base no método de Newton-Raphson, foi utilizado. Os dados das titulações potenciométricas de ácidos húmicos usados nas regressões foram obtidos em um sistema automatizado de titulação potenciométrica. O programa desenvolvido na linguagem Delphi permite maior versatilidade e facilidade de operação, com uma interação mais amigável com o usuário. As curvas de titulação potenciométricas ajustadas sobrepuseram-se quase que totalmente às curvas experimentais. Os valores de pK_a e as percentagens de grupos tituláveis dos ácidos húmicos, parâmetros ajustáveis na regressão multiparamétrica, apresentaram valores comparáveis com dados da literatura.

Termos de indexação: regressão não-linear, ácidos polipróticos, potenciometria, linguagem Delphi.

⁽¹⁾ Parte das Dissertações de Mestrado do segundo e quinto autores apresentadas ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Recebido para publicação em junho de 2008 e aprovado em janeiro de 2010.

⁽²⁾ Mestrando em Engenharia Elétrica e Computação, Unicamp. E-mail: clausiusreis@gmail.com

⁽³⁾ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Departamento de Química, UFV. E-mail: rita.fonseca@ufv.br

⁽⁴⁾ Professores Associados do Departamento de Química, UFV. Av. Peter Henry Rolfs s/n, CEP 36.570-000 Viçosa (MG). E-mail: efrain@ufv.br; cesar@ufv.br

⁽⁵⁾ Professora Adjunta do Departamento de Engenharia de Biosistemas, Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ. Pça. Dom Helvécio 74, CEP 36301-160 São João Del Rei (MG). E-mail: carlabrighenti@ufsjeu.br

⁽⁶⁾ Mestre em Agroquímica, UFV. E-mail: alexufv@hotmail.com

SUMMARY: MULTIPARAMETRIC ADJUSTMENT PROGRAM OF POTENTIOMETRIC TITRATION CURVES OF HUMIC ACIDS

Regarding the difficulty of determining the inflection points in the potentiometric titration curve of humic acids by means of traditional methodologies, a Delphi program a Delphi program was developed for the multiparametric data adjustment in potentiometric titration. For this purpose, an iterative process was used, based on the Newton-Raphson method to estimate the roots of a polynomial. The humic acid potentiometric titration data, used in regressions, were obtained in an automated system of potentiometric titration. The program developed in Delphi language features greater versatility, ease of operation and better interaction with the user. The adjusted potentiometric titration curves overlap the experimental curves almost entirely. The pK_a values and percentages of titrable groups of humic acids extracted from soil, adjustable parameters in the multiparametric regression, were comparable with those reported in the literature.

Index terms: nonlinear regression, polyprotic acids, potentiometry, Delphi language.

INTRODUÇÃO

A aplicação de métodos tradicionais de primeira e segunda derivadas às curvas de titulação potenciométricas para ácidos e bases fracos não leva a resultados confiáveis, devido à baixa definição dos pontos de inflexão nessas curvas. Nesse caso, o desenvolvimento de novos métodos de cálculos, aplicados aos dados de titulações, tem permitido uma efetiva ampliação do campo de aplicação.

Esses métodos proporcionam estimativas mais precisas das constantes de ionização de ácidos polipróticos e fracos, como ácidos húmicos, além de misturas de ácidos de pK_a muito próximos. Eles são geralmente agrupados em dois tipos: os que utilizam ajuste de curvas por meio de regressão multiparamétrica e os que utilizam linearização da curva de titulação, onde as retas são ajustadas por regressão linear.

Assim, a estatística é aplicada para obter estimativas para os parâmetros desconhecidos, partindo-se de amostras observadas. Os modelos de regressão não linear são aplicados aos problemas em situações nas quais a variável resposta e as variáveis de regressão estão relacionadas por meio de uma função não linear conhecida.

O método de Newton-Raphson de regressão multiparamétrica não linear usa um processo iterativo para estimar as raízes de um polinômio. A partir desse processo iterativo, as raízes específicas são determinadas tendo valores iniciais arbitrários como ponto de partida. Esse método tem a seguinte equação geral:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (1)$$

em que x_n é o atual valor conhecido de x ; $f(x_n)$ representa o valor da função de x_n ; $f'(x_n)$ é a derivada de x_n ; e x_{n+1} representa o próximo valor de x a ser encontrado. Portanto, o termo $\frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$ representa o

valor de dx_n (Hirst, 1976).

Teoricamente, deve-se executar um número expressivamente grande de iterações a fim de que haja convergência para valores aceitáveis das raízes do polinômio. Dessa forma, o processo fornecerá valores para as raízes quando for satisfeita a condição de exatidão, que é um valor de delta (por exemplo, delta menor que 0,1); essa condição deve ser especificada a cada situação.

$$\left[\frac{x_{n+1} - X_n}{x_n} \right] < 0,1$$

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa de ajuste multiparamétrico não linear na linguagem Delphi a partir de uma versão desenvolvida em QuickBasic (Guimarães, 2000). Essa linguagem visual de programação é orientada a objetos e eventos e possui características diferenciais não somente gráficas, mas também funcionais. Tanto no desenvolvimento do programa quanto na sua execução, possibilita que se possa definir um evento como uma ação reconhecida por um objeto presente num formulário. Tais objetos (botões de comando, caixas de combinação, etc.) reconhecem e respondem a um conjunto predefinido de eventos (ações), proporcionando uma interação mais amigável com o usuário, que está acostumado aos recursos de ambientes computacionais gráficos.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de ácidos húmicos foram tituladas com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, em força iônica constante, após ser feito o ajuste do pH para próximo de 2 com solução de ácido clorídrico, em um sistema automatizado baseado no potenciômetro modelo 901, da ORION, utilizando-se eletrodos combinados de vidro e referência de Ag/AgCl (Gonzaga et al., 1999). Os dados obtidos dessas titulações foram utilizados apenas para demonstrar a aplicabilidade do programa de ajuste multiparamétrico. Esses dados são

apresentados em três colunas no arquivo original: a primeira, com linhas numeradas de 1 até o número máximo de pontos adquiridos; a segunda, com os valores de volumes de NaOH adicionados; e a terceira, com os valores de pH, sempre usando ponto como separador decimal.

Os dados do arquivo original foram dispostos em um gráfico pH *versus* Vol. (NaOH), a fim de obter valores de partida de volumes de equivalência parciais por derivação.

O arquivo original, os valores de partida dos volumes de equivalência parciais e os valores de partida dos pK_a s sugeridos na literatura (Aleixo et al., 1992) foram submetidos ao programa de ajuste por regressão multiparamétrica, para determinação dos valores refinados de pK_a de cada grupo titulável e dos volumes de equivalência parciais, por sucessivas iterações. Nesse caso, foram necessárias 135 iterações para obter a convergência, gastando-se um tempo de aproximadamente dois minutos. Os valores de pH estimados após a convergência são utilizados para obter a curva ajustada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na curva de titulação potenciométrica de uma amostra de ácido húmico (Figura 1a) pode-se observar que é quase impossível verificar visualmente mais do que um ponto de inflexão, por se tratar de ácido com valores de pK_a baixos e próximos. Para facilitar essa visualização, a curva de titulação foi derivada ponto a ponto (Figura 1b), a fim de estimar os volumes parciais aproximados necessários para neutralizar cada grupo carboxílico e fenólico (Manunza et al., 1992).

Os valores aproximados dos volumes de equivalência para a curva de titulação (Figura 1) foram obtidos considerando-se que a segunda derivada é nula para cada inflexão da curva de titulação. Dessa forma, foram considerados como valores aproximados

os seguintes volumes: 0,96; 4,83; 5,95; 6,91; 8,39; e 10,03 mL.

Na sequência, esses valores foram processados pelo programa de regressão não linear, que utiliza a equação geral para descrever o comportamento da titulação de uma mistura de um ácido forte e N ácidos fracos com uma base forte:

$$f(V, [H^+]) = (V - V_{HA_0}) C_B + \left\{ [H^+] - \frac{K_W}{[H^+]} \right\} (V_0 + V) - \sum_{N=1}^N \left\{ (V_{HA_0} - V_{HA_{N-1}}) A_n C_B \right\} \quad (2)$$

em que V é o volume do titulante; V_0 é o volume inicial presente na cela antes do início da titulação; V_{HA_0} e V_{HA_n} são, respectivamente, o volume de equivalência para o ácido forte e para o grupo ionizável HA_n ; $[H^+]$ é a concentração do íon hidrogênio; K_W é o produto iônico da água determinado a 25 °C em solução com força iônica constante obtida com $NaNO_3$ (Pehrsson et al., 1976); e C_B é a concentração do titulante NaOH (mol L⁻¹). O termo A_n na expressão (2) é definido por:

$$A_n = \frac{K_{HA_n}}{(K_{HA_n} + [H^+])} \quad (3)$$

em que K_{HA_n} é a constante de ionização do grupo HA_n . O pH é a variável dependente, e o volume de titulante, a variável independente. V_{HA_n} e K_{HA_n} são os parâmetros ajustáveis no cálculo, o qual é realizado minimizando-se o erro da soma S, de acordo com:

$$S = \sum_{j=1}^m [pH_j(\text{med}) - pH_j(\text{calc})]^2 \quad (4)$$

em que m é o total de pares de dados (V, pH) usado na análise de regressão; $pH_j(\text{med})$ refere-se ao pH experimental, enquanto $pH_j(\text{calc})$ é o pH calculado.

Os valores de $pH_j(\text{calc})$ foram calculados usando uma sub-rotina iterativa baseada no método de Newton-Raphson (Hirst, 1976). Primeiramente, os

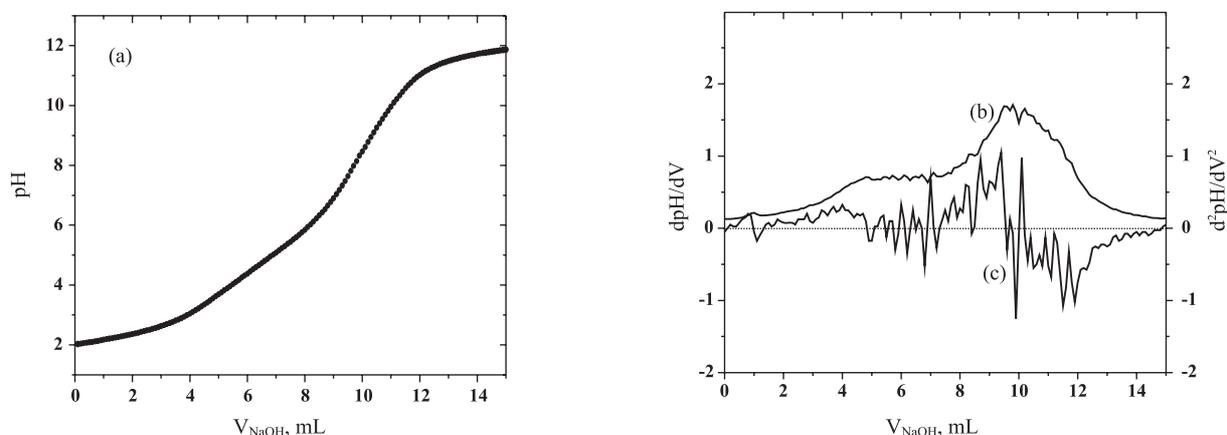


Figura 1. (a) curva de titulação potenciométrica de amostra de ácido húmico, (b) curva da primeira derivada e (c) curva da segunda derivada.

valores de $[H^+]_{\text{calc}}$ são computados usando os valores de partida para V_{HAN} e K_{HAN} . Melhores aproximações para os valores de $[H^+]_{\text{calc}}$ no ponto experimental j são obtidas por meio de sucessivas iterações, k , de acordo com a equação:

$$[H^+]_{j,k+1} = [H^+]_{j,k} - \frac{f(V, [H^+]_{j,k})}{f'(V, [H^+]_{j,k})} \quad (5)$$

em que $f'(V, [H^+]_{j,k})$ é a primeira derivada da equação 2, dada pela seguinte expressão:

$$f'(V, [H^+]) = \left\{ + \left(\frac{K_w}{[H^+]^2} \right) \right\} (V_0 + V) + \sum_{N=1}^n \left\{ (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) C_B \frac{K_{HA_n}}{(K_{HA_n} + [H^+])^2} \right\} \quad (6)$$

A equação 5 é usada repetidamente até que ocorra a convergência a um valor-limite, previamente definido por:

$$\left\{ \frac{([H^+]_{j,k+1} - [H^+]_{j,k})}{[H^+]_{j,k}} \right\} < 0,00001 \quad (7)$$

Quando a condição definida pela equação 7 é atendida, o valor de $[H^+]_{j,k+1}$ é convertido em $\text{pH}_{j,k+1}$ e enviado para a sub-rotina de minimização (Equação 4), para refinar os valores de V_{HAN} e K_{HAN} . Foi introduzida uma passagem no algoritmo do programa para que valores de $[H^+]_{\text{calc}} < 0$ levem à finalização dos cálculos.

O número de grupos tituláveis obtido por meio de dados de titulações potenciométricas de polieletrólitos tratados por este método dependerá: da presença de grupos ionizáveis de diferente natureza química (carboxílicos, fenólicos, amínicos, etc.); de grupos de mesma natureza química que estejam sujeitos a interações intramoleculares (eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ou proximidade de grupos com alta eletronegatividade, etc.) que têm seus valores de pK_a influenciados por tais interações; e da capacidade de resolução das misturas por meio do método numérico empregado e do sistema de titulação utilizado. Tem-se demonstrado que, quando dois grupos tituláveis com diferença nos valores de pK_a menor ou igual a 0,5 unidade estão presentes na mistura ou macromolécula, os métodos estudados determinam os dois grupos como uma única classe HA_n , cuja concentração corresponde à soma das concentrações individuais desses grupos, enquanto o pK_a refere-se a um valor médio (Lima & Masini, 1999).

O programa desenvolvido na linguagem Delphi trabalha com várias telas gráficas. Ele começa com uma tela onde o usuário solicita a inicialização de uma nova análise e fornece os dados de partida, como número de parâmetros, número de iterações, concentração do titulante em mol L^{-1} , volume inicial em mL, produto iônico da água calculado anteriormente, bem como decide se o valor de delta será único ou não para a análise (Figura 2).

Na próxima tela é estabelecido o valor de delta, podendo esse ser único para todos os parâmetros a

Figura 2. Tela de dados para nova análise.

serem estimados (Figura 3a) ou um valor para cada parâmetro (Figura 3b), sendo esse valor a variação aceitável entre os dados fornecidos e os estimados pela equação (2) ajustada.

Em seguida, o usuário busca o arquivo de dados da titulação obtido anteriormente pelo sistema de titulação potenciométrica automatizada. Assim que o arquivo é aberto, o programa já começa a executar o ajuste dos parâmetros do modelo mostrado na equação (2). A finalização do ajuste é mostrada em tela que informa o fim da análise e o número de iterações utilizadas para a convergência ao valor-limite previamente definido pela equação 7. Os dados originais e ajustados, assim como as estimativas dos parâmetros, são apresentados em uma próxima tela para visualização, contendo a opção “salvar análise”.

No caso das amostras de ácidos húmicos usadas como teste para o programa de ajuste, foram considerados 11 parâmetros, sendo um deles o volume utilizado para neutralizar o excesso de ácido forte e os outros 10 referentes aos volumes de neutralização de cada um dos cinco grupamentos de ácidos fracos e seus respectivos valores de pK_a .

A figura 4 mostra o ajuste final obtido pelo programa para uma amostra de ácido húmico, em que a curva estimada está quase totalmente sobreposta à curva experimental. No quadro 1 são apresentados os valores de pK_a obtidos pelo programa de ajuste por regressão multiparamétrica não linear da curva de titulação potenciométrica de uma amostra de ácido

Figura 3. Escolha do valor de delta único (a) e delta diferente para cada parâmetro (b).

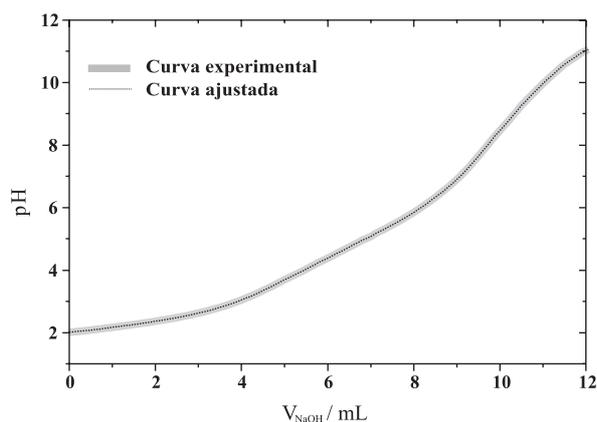


Figura 4. Curvas potenciométricas experimental e ajustada.

Quadro 1. Valores de pK_a obtidos pelo programa de ajuste por regressão multiparamétrica

	AH ₁	AH ₂	AH ₃	AH ₄	AH ₅
$pK_a^{(1)}$	3,57	4,88	6,07	7,42	9,04
$pK_a^{(2)}$	3,39	4,78	6,06	7,44	9,03

⁽¹⁾ Dados deste trabalho. ⁽²⁾ Aleixo et al. (1992).

húmico extraído de solo, comparados aos valores obtidos por Aleixo et al. (1992).

CONCLUSÕES

1. O programa desenvolvido na linguagem Delphi permitiu maior versatilidade e facilidade de operação, com uma interação mais amigável com o usuário, ao contrário da versão em Quickbasic.

2. Houve sobreposição praticamente total das curvas de titulação de ácidos húmicos geradas pelo

programa com as curvas experimentais, e os valores médios de pK_a foram comparáveis aos observados na literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e FAPEMIG, pela concessão de auxílios e bolsas.

LITERATURA CITADA

- ALEIXO, L.M.; GODINHO, O.E.S. & COSTA, W.F. Potentiometric study of acid-base properties of humic acid using linear functions for treatment of titration data. *Anal. Chim. Acta*, 257:35-39, 1992.
- GUIMARÃES, C.R. Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 163p. (Tese de Mestrado)
- GONZAGA, F.B.; REIS, E.L.; GUIMARÃES, C.R. & REIS, C. Sistema de titulação potenciométrica automatizado gerenciado por "software" desenvolvido em visual basic. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, 11, Ouro Preto, 1998. Anais. Ouro Preto, 1998, 32p.
- HIRST, D.M. Mathematics for chemists. Surrey, Unwin Brothers, 1976. 294p.
- LIMA, E.C. & MASINI, J.C. Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga *Spirulina* através de titulação potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. *Química Nova*, 22:679-683, 1999.
- MANUNZA, B.; GESSA, C.; DEIANA, S. & RAUSA, R. A normal distribution model for the titration curves of humic acids. *J. Soil Sci.*, 43:127-131, 1992.
- PEHRSSON, L.; INGMAN, F. & JOHANSSON, A. Acid-base titration by stepwise additions of equal volumes of titrant with special reference to automatic titration - I. *Talanta*, 23:769-780, 1976.